Über Alkalipolyvanadate mit gemischter Wertigkeit des Vanadins

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joachim Stahnke

aus Berlin

1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546512_0072

Über Alkalipolyvanadate mit gemischter Wertigkeit des Vanadins

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Joachim Stahnke

aus Berlin

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

GEWIDMET

Dr. iur. Benno Stahnke

Lydia Stahnke

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Heller

Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.1974

Inhaltsverzeichnis 5 - 9

I. Einleitung und Problemstellung 10 - 14

II. Darstellung von Alkalisalzen mit V(IV) und V(V) im Polyanion im alkalischen Milieu 15 - 18

1.-3. Apparatur und allgemeines Verfahren 15 - 17

4. Darstellung einer Ammoniumverbindung 17

5. Darstellung einer Kaliumverbindung 18

6. Darstellung von Rubidiumverbindungen -

7. Darstellung einer Cäsiumverbindung -

III. Darstellung von Cäsiumsalzen mit V(IV) und V(V) im Polyanion im sauren Milieu 19 - 23

Allgemeines 19 - 20

1.Serie V(IV)/V(V) = 9 : 1 20

2.Serie V(IV)/V(V) = 8 : 2 -

3.Serie V(IV)/V(V) = 7 : 3 21

4.Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4 -

5.Serie V(IV)/V(V) = 5 : 5 -

6.Serie V(IV)/V(V) = 4 : 6 22

7.Serie V(IV)/V(V) = 3 : 7 -

8.Serie V(IV)/V(V) = 2 : 8 -

9.Serie V(IV)/V(V) = 1 : 9 23

10.Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4 bei großer Verdünnung -

IV. Analytische Bestimmung des fünf- und vierwertigen Vanadins 24 - 26

V. Analytische Bestimmung der Kationen 27 - 28

1. Ammoniumkation 27

2. Gehaltsermittlung von K^+, Rb^+ und Cs^+ 27 - 28

VI. Infrarot und Ramanspektren 29

VII. Auswertung der Analysenergebnisse 30 - 43

Serien V(IV)/V(V) = 9 : 1 und 8 : 2 30 - 32

Serie V(IV) /V(V) = 7 : 3 32 - 33

Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4 33 - 35

Serien V(IV)/V(V) = 5 : 5 und 4 : 6 35

Serien V(IV)/V(V) = 3 : 7 und 2 : 8 -

Serie V(IV)/V(V) = 1 : 9 35 - 36

Spektren der reinen Verbindungen 36 - 43

$Cs_2H_7V^{IV}V_5^VO_{19}$, IR und Raman 36 - 38

$Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^VO_{28}$, IR 38 - 40

$[N(n\text{-}C_4H_9)_4]_4V_2^{IV}V_8^VO_{26}$, IR und Raman 40 - 43

VIII. Diskussion 44 - 51

Substanzen aus saurer Lösung,

Typ $V^{IV}V_5^VO_{19}^{9-}$ 44 - 48

Substanzen aus alkalischer Lösung 48 - 51

IX. Zusammenfassung 52 - 54

X. Tabellenanhang 55 - 93

Ausbeuten, Löslichkeiten und Analysenwerte der in Kapitel II beschriebenen Substanzen 57 - 66

1. Ammoniumpolyvanadat 57 - 58

2. Kaliumpolyvanadat 59 - 60

3. Rubidiumpolyvanadat: Rb I 61 - 62

4. Rubidiumpolyvanadat: Rb II 63 - 64

5. Cäsiumpolyvanadat 65 - 66

Ausbeuten und Analysenwerte der in Kapitel III beschriebenen Substanzen 67 - 93

1.Serie V(IV)/V(V) = 9 : 1 67 - 69

9/1 II 67 - 68

9/1 III 68

9/1 IV 69

Gemeinsame Auswertung von 9/1 III und IV -

2.Serie V(IV)/V(V) = 8 : 2 70 - 72

8/2 I 70

8/2 II 70 - 71

8/2 III 71

Gemeinsame Auswertung von 8/2 I, II und III 71 - 72

3.Serie V(IV)/V(V) = 7 : 3 73 - 77

7/3 I 73

7/3 II 73 - 74

Gemeinsame Auswertung von 7/3 I und II 74

7/3 III 75 - 76

7/3 IV 76 - 77

4.Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4	78 – 80
6/4 I	78
6/4 II	79
6/4 III	79 – 80
Gemeinsame Auswertung von 6/4 II und III	80
5.Serie V(IV)/V(V) = 5 : 5	81 – 83
5/5 I	81
5/5 II	82
5/5 III	82 – 83
Gemeinsame Auswertung von 5/5 II und III	83
6.Serie V(IV)/V(V) = 4 : 6	84 – 86
4/6 I	84
4/6 II	85
4/6 III	85 – 86
Gemeinsame Auswertung von 4/6 II und III	86
7.Serie V(IV)/V(V) = 3 : 7	87 – 88
3/7 I	87
3/7 II	–
3/7 III	88
Gemeinsame Auswertung von 3/7 I, II und III	–
8.Serie V(IV)/V(V) = 2 : 8	89 – 91
2/8 I	89
2/8 II	90
2/8 III	–
2/8 IV	91
Gemeinsame Auswertung von 2/8 II, III und IV	–

9.Serie V(IV)/V(V) = 1 : 9 92 - 93
1/9 I 92
1/9 II -
1/9 III 93
Gemeinsame Auswertung von 1/9 I, II und III -

XI. Literaturverzeichnis 94 - 96

XII. Verzeichnis der Abbildungen 97

I. Einleitung und Problemstellung

Wie seit längerer Zeit bekannt, existieren in Vanadatlösungen in Abhängigkeit vom pH folgende Gleichgewichte (1)

(1) $VO_3^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HVO_4^{2-}$

(2) $2\,HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + H_2O$ +)

(3) $2\,V_2O_7^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 2\,H_2O$

(4) $5\,V_4O_{12}^{4-} + 8H^+ \rightleftharpoons 2\,V_{10}O_{28}^{6-} + 4\,H_2O$

(5) $V_{10}O_{28}^{6-} + H^+ \rightleftharpoons HV_{10}O_{28}^{5-}$

(6) $HV_{10}O_{28}^{5-} + H^+ \rightleftharpoons H_2V_{10}O_{28}^{4-}$

(7) $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H^+ \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28}$

(8) $H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons 5\,V_2O_5 \cdot aq + x\,H_2O$ +)

(9) $V_2O_5 \cdot aq + 2H^+ \rightleftharpoons 2\,VO_2^+ + x\,H_2O$

Die mit x) bezeichneten Gleichgewichte sind abhängig von der Vanadinkonzentration und nicht von der H^+-Ionenkonzentration. Zu den Gleichgewichten (2) bis (4) ist ergänzend zu erwähnen (2), daß sich über die Stufe $HV_2O_7^{3-}$ (3) Metavanadationen $(VO_3)_n^{n-}$ bilden, wobei der genaue Vorgang nicht völlig geklärt ist. Es besteht ein konzentrationsabhängiges Gleichgewicht (4) zwischen $V_3O_9^{3-}$ und $V_4O_{12}^{4-}$. Der weitere Übergang vom Meta- zum Dekavanat ist gleichfalls unbekannt (Gleichgewichte (4) bis (7)). Die Abbaureaktionen von $V_2O_5 \cdot aq$ zu VO_2^+ - Kationen bedürfen in ihren Einzelheiten noch der Untersuchung.

Mit Hilfe potentiometrischer, spektralphotometrischer und oxydimetrischer Untersuchungen stellt S. Ostrowetsky (5 , 6) bei der Reaktion zwischen Vanadat (V)-Lösungen und $VOSO_4$-Lösungen in einem pH- Bereich zwischen 4,0 und 10,0 die Bildung von Polyanionen fest, die Vanadin in zwei verschiedenen Oxydationsstufen enthalten, und zwar V(IV) und V(V).
Auf Grund der quantitativen Auswertung der Meßkurven formuliert die Autorin diese Polyvanadate als Hexa- und Dekavanadate, z.B.: $V_2^V V_4^{IV} O_{15}^{4-}$, $V_7^V V_3^{IV} O_{26}^{5-}$, $V_8^V V_2^{IV} O_{26}^{4-}$. Je nach Gehalt an V(IV) sind diese Polyvanadationen unterschiedlich gefärbt. Bei präparativen Untersuchungen gelingt es, einige Salze darzustellen, die nach den analytischen Ergebnissen folgendermaßen formuliert werden:

$M_3^I (V_2^V V_4^{IV} O_{15}H) \cdot 6\, H_2O$ ($M = NH_4^+, K^+, Na^+, Rb^+$), sowie
$Na_4(V_7^V V_3^{IV} O_{26}H) \cdot 15\, H_2O$, $Na_4 (V_8^V V_2^{IV} O_{26}) \cdot 14\, H_2O$
$Na_4(V_4^V V_6^{IV} O_{24}) \cdot 17\, H_2O$ und andere.

Da sämtliche Salze Wasser gebunden enthalten, ist nicht feststellbar, wieviel Sauerstoffatome die Polyanionen enthalten, z. B.: $V_2^{IV} V_8^V O_{27}^{6-}$ oder $H_2 V_2^{IV} V_8^V O_{28}^{6-}$. Es wäre demnach prinzipiell möglich, daß sich die Verbindungen von der Dekavanadatstruktur $V_{10} O_{28}^{6-}$ ableiten.

Bei Untersuchungen zur Darstellung von Tetraalkylammoniumdekavanadaten wurde kürzlich von R. Palm (7) als Nebenprodukt eine dunkelviolette Verbindung gefunden, die Tetrabutylammoniumkation, V(IV) und V(V) im Verhältnis 2 : 1 : 4 enthält. Auch diese Verbindung läßt sich leicht als Dekavanadat formulieren.
Bei einer Nachuntersuchung, die einen Teil weiterführender präparativer Bemühungen (8) bildete, konnten bei Umsetzung von frisch bereitetem wässrigem 10%igem Tetrabutylammoniumhydroxid

und V_2O_5 in Äceton in Gegenwart von Hydrazinhydrochlorid, SO_2-Wasser oder 35% iger Formaldehydlösung neben grünen auch violettschwarze Produkte isoliert werden, von denen letztere die gleichen IR-Spektren aufwiesen und so die Mitteilung (7) bestätigten.

Die zuvor erwähnte dunkelviolette Substanz ist wasserfrei, wodurch erkennbar ist, daß das Polyanion, wenn es ein Dekavanadation ist, nur 26 O-Atome enthält: $[N(C_4H_9)_4]_4 V_2^{IV} V_8^{V} O_{26}$.

Damit ist die Frage nach der Struktur der Polyvanadate mit Vanadin in verschiedenen Oxydationsstufen äußerst interessant geworden. Besitzen die Verbindungen tatsächlich Dekavanadatstruktur, so müssen darin Sauerstoff-Fehlstellen auftreten. Der Gedanke ist keineswegs abwegig, da das Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$ zwei Sauerstoffatome enthält, die wegen ihrer Sechserkoordination eine hohe Spannung im Molekül verursachen müssen.

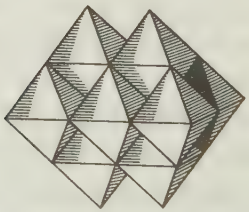


Abb. 1

Die 10 V-Atome bilden zwei Oktaeder, die eine gemeinsame horizontale Kante besitzen. Jedes dieser V-Atome wird nun wieder umgeben von 6 O-Atomen. Von den so erhaltenen 10 Oktaedern sind sechs zusammengefügt zu einem 2 x 3 - Rechteck durch gemeinsame horizontale O-O-Kanten. Je zwei weitere Oktaeder sind symmetrisch ober- und unterhalb in das Rechteck eingefügt. Sie teilen sich in sich neigende O-O-Kanten von Oktaedern der rechteckigen Anordnung. Die Symmetrie der Dekavanadatgruppe ist daher orthorhombisch (9)(Abb. 1).
Die bisherigen Ergebnisse über Polyvandate, die neben V(V) zugleich Vanadin in niedrigerer Oxydationsstufe enthalten, sind jedoch zu unzureichend, um Strukturbetrachtungen anstellen zu können.

Es muß zunächst die Zusammensetzung dieser Verbindungen gesichert werden. Die bisherigen Formulierungen stellen kein völlig unzweifelhaftes Ergebnis dar, da die analytische Bestimmung von V(IV) neben V(V) Schwierigkeiten bereitet, und verdünnte Lösungen von V(IV)-Verbindungen durch Luftsauerstoff allmählich oxydiert werden. Bei starkem Ansäuern und baldigem Verarbeiten solcher Lösungen ist diese Gefahr aber gering zu achten.

Folgende Fragen sind daher als Grundlage von weiteren Untersuchungen anzusehen:

1) Lassen sich definierte Polyvanadate mit einem Gehalt an V(IV) darstellen, möglichst in kristallisierter Form, um eventuell eine Röntgenstrukturanalyse durchführen zu können ?
2) Sind im Falle des Auftretens von Röntgenamorphie unter Zuhilfenahme der Schwingungsspektroskopie (IR und Raman) über Gruppenfrequenzen oder Normalkoordinatenanalysen etwa am Typ von Hexametallaten Deutungen zur Struktur möglich ? Hierbei interessieren die bereits erwähnten Sauerstoff-Fehl-

stellen mit den resultierenden beiden Fragestellungen, nämlich:

Treten O-Atome im Zentrum oder außen aus dem Polyvanadatanionenverband aus ?

Explicit: Austritt äußerer O-Atome müßte eine Änderung der Bindungslängen und -winkel bedingen; ein Austritt zentraler O-Atome müßte zu einem starken Zusammenrükken der Metallatome und somit zur Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen führen, die sich ramanspektroskopisch nachweisen lassen sollten.

3) Welche Polyanionentypen erweisen sich bei verschiedenen Mischungsverhältnissen von V(IV) und V(V) als reproduzierbar ?

Die vorliegende Arbeit versucht in Fortsetzung von (8) die Herstellung von Polyvanadaten mit gemischter Wertigkeit des Vanadins im Anion in Gegenwart einwertiger Kationen (NH_4^+, K^+, Rb^+, Cs^+) zu einem ersten überschaubaren Ergebnis zu bringen, um anschließend vornehmlich Polyvanadate des Cäsiums etwas genauer zu untersuchen. Dies soll in dem durch Punkt 2) zuvor beschriebenen Rahmen geschehen.

II. Darstellung von Alkalisalzen mit V(IV) und V(V) im Polyanion im alkalischen Milieu

In dem Beitrag zur Untersuchung von reduzierten Isopolyvanadaten von S. Ostrowetsky (5) findet man allgemeine Hinweise zur Präparation von Na^+-, K^+-, NH_4^+- (und Rb^+-) Salzen, die Vanadin in gemischter Wertigkeit im Polyanion enthalten. Diese Vorschriften werden, in Einzelheiten variiert, den nachfolgenden Versuchen zugrundegelegt.

1. Die zur Erzeugung der erwünschten Verbindungen benutzte Apparatur besteht aus einem Ultrathermostaten (Gebr. Haake, Berlin), an dessen Umlauf eine Kupferschlange angeschlossen ist, die wiederum in einem Filterstutzen ihren Platz findet. Dieses Gefäß wird auf einen Magnetrührer gestellt (Janke & Kunkel, Staufen i. Br.). In den mit destill. Wasser gefüllten Stutzen wird ein 250er-Dreihalskolben NS 29/32 aus Solidexglas bis in die Nähe der Schliffe eingetaucht. Mit einer verschraubbaren Schelle ist das Reaktionsgefäß über ein Winkelstück an einem Stativ befestigt. Die Kupferschlange, die der Wandung des Filterstutzens anliegt, wird mit Wasser von 20°C aus dem Thermostaten gespeist. Am Boden des Stutzens befindet sich der Rührmagnet. Die Wassertemperatur um den Reaktionskolben wird an einem einfachen Thermometer abgelesen.
Durch den mittleren Schliff des Kolbens wird eine Glaselektrodenanordnung durch einen Gummistopfen hindurch eingeführt und mit einem pH-Meter (Typ 350/35 der Fa. Knick, Berlin) verbunden. Die Eichung erfolgt für einen Bereich zwischen pH 7.0 und pH 10.0 mit Puffer-Titrisol-Lösungen der Fa. Merck.

Die beiden seitlichen Hälse des Kolbens sind mit Quickfit-Aufsätzen und eingesetzten, abgewinkelten Glasrohren bestückt und dienen dem Durchleiten von Stickstoff, der während des Versuchsverlaufes dicht über dem Kolbenboden durch die Reaktionsmischung geleitet wird und sie so mit einem Rührmagneten zugleich in Bewegung hält.

2. Bei den Versuchen wird der pH-Wert laufend beobachtet, und seine kleinen Schwankungen werden mit der entsprechenden Base und mit verd. H_2SO_4 reguliert. Nach Einfließenlassen von $VOSO_4$-Lösung färbt sich das Gemisch schwarzgrün bis schwarzviolett oder -blau. Die Versuche verlaufen, wie bereits bemerkt, unter Durchperlen von N_2 durchschnittlich etwa zwei Stunden, dann wird der Inhalt in einen Einhalskolben (250 ml) überführt unter Nachspülen mit mit möglichst nicht zu viel Wasser und verschlossen für einige Tage unter Lichtausschluß aufbewahrt. Man bläst von Zeit zu Zeit N_2 durch den Kolben. Das Isolieren des Produkts aus der Lösung gelingt durch ein- oder zweimaliges Filtrieren über eine, eventuell doppelte, Lage von Blaubandpapier; es kann hierbei N_2 über den Trichter geleitet werden. Bei anfangs nicht zu raschem Absaugen läßt sich ebenso gut ein Glasfiltertiegel D4g verwenden. Man wäscht mit wenig Wasser, da hierin eine gewisse Löslichkeit feststellbar ist, weiterhin mit Aethanol und schließlich mit Petrolaether.
Es ist im allgemeinen zu beobachten, daß sich im Filtrat, und zwar besonders nach dem Zufließen der organischen Waschlösungen, noch, unter Umständen sogar reichlich, Niederschlag befindet bzw. zusätzlich bildet, der vom Aussehen her dem Filterkuchen gleichen kann. Wie die Analysen zeigen sollten, ist es jedoch besser, auf diese ausgeschiedenen Mengen zu verzichten oder sie nicht mit dem Hauptfilterkuchen zu vereinigen, zumal da vom letzteren absolut genügende Ausbeuten für Untersuchungen anfallen. Die Untersuchungsergebnisse der zweiten Fällungen lassen bisher noch keine befriedigende Ausdeutung bezüglich ihrer Zusammensetzung zu. Die Aufbewahrung der Produkte

erfolgt unter Lichtausschluß im Vakuumexsikkator über Blaugel/ Paraffin.

3. Generell wird bei der Herstellung so verfahren, daß man von Mengen der Reaktanden ausgeht, die V(V) und V(IV) im Verhältnis 1 : 2 enthalten. Es wird von 40 ml einer 0.5 m Metavanadatlösung und 40 ml einer 1 m Vanadin(IV)oxidsulfat-5-hydrat-Lösung ausgegangen. Man löst das Metavanadat in der Hitze auf, kühlt sofort unter fließendem Wasser ab und trennt durch Filtration von einer geringen Menge Bodensatzes. Es wird ein abgemessenes Volumen einer Lauge hinzugefügt und für eine Viertelstunde N_2 hindurchgeleitet. Sodann versetzt man den Kolbeninhalt mit der $VOSO_4$-Lösung. Das pH wird bei laufender Beobachtung durch tropfenweise Zugabe von Base bzw. verdünnter H_2SO_4 einreguliert. Nach Verstreichen von etwa einer Stunde wird festes Chlorid des jeweiligen Kations in den Kolben gebracht und noch einige Zeit N_2 hindurchgeperlt.
Nach Vorausschicken dieser allgemeinen Erläuterungen soll nunmehr die Darstellung einzelner Substanzen beschrieben werden.

4. Darstellung einer Ammoniumverbindung

Nach Beschicken des Kolbens mit der Metavanadatlösung (2,34 g NH_4VO_3, Riedel) fügt man 4 ml Ammoniak (25 %) hinzu, wonach eine orangefarbene Suspension zu bemerken ist. Weiterhin versetzt man den Kolbeninhalt mit der $VOSO_4$-Lösung (10,12 g $VOSO_4 \cdot 5 H_2O$, Merck). Das pH beträgt 3,5. Auf den Wert von 8,5 wird es mit ca. 50 ml Ammoniak gebracht. Schließlich werden 15 g NH_4Cl in fester Form der Mischung zugeführt. Beim Isolieren der Produkte gewinnt man eine zunächst anthrazitfarbene, pulvrige bis feinkrümelige Substanz, die als endgültige Farbe die von bitterer Schokolade annimmt.

5. Darstellung einer Kaliumverbindung

Mengen und Konzentration der Lösungen von V(V) und V(IV) sind die gleichen wie unter 4., nämlich:

40 ml 0,5 m $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$-Lösung (Substanz der Fa. Merck)

und 40 ml 1 m $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung.

Die Einstellung des pH erfolgt mit 8 n KOH (ca. 6,5 ml) und verd. H_2SO_4, schließlich fügt man 15 g KCl hinzu. Man gewinnt ein violettbraunes Produkt, das im Laufe längeren Aufbewahrens eine olivgrüne Farbe annimmt.

6. Darstellung von Rubidiumverbindungen

a) (Rb I) Sie erfolgt analog zu 5. 12,5 g Rb Cl werden in die Reaktionsmischung eingefüllt.
Es läßt sich eine schwarzgrüne, später graugrüne Substanz in reichlicher Menge gewinnen.

b) (Rb II) Vor der Alkalizugabe bringt man die V(IV)-Lösung in den Kolben ein. Statt Kaliumhydroxidlösung (wie unter a.) wird hier NaOH angewandt, und schließlich bringen 12,5 g RbCl die Reaktion zum Abschluß. Man erhält weitaus weniger Produkt als unter a. Es ist amethystfarben.

7. Darstellung einer Cäsiumverbindung

Sie erfolgt wie zuvor beschrieben. Die Lösung wird durch 10 n NaOH alkalisch gemacht. 12,5 g CsCl werden als festes Salz hinzugefügt. Es ist das einzige Mal, daß im Filtrat nur eine geringfügige Menge Niederschlags nach dem Waschen feststellbar ist. Die Substanz ist moosgrün.

III. Darstellung von Cäsiumsalzen mit V(IV) und V(V) im Polyanion im sauren Milieu

Die vorausgegangene Übersichtsarbeit (8) und die Untersuchung von Polyvanadaten mit gemischter Oxydationsstufe unter Variation des Kations haben gezeigt, daß die Reaktionen zu kompliziert verlaufen, um exakte Aussagen über die Bildungsweise bestimmter Polyanionentypen machen zu können. Im folgenden Teil sollte deshalb nur ein Kation verwendet und möglichst bei gleichem pH-Wert gearbeitet werden. Als Kation wurde Cäsium gewählt, weil dieses Ion in der Regel wasserfreie oder wasserarme Salze bildet. Wenn Cäsiumsalze Wasser enthalten, ist daher naheliegend, anzunehmen, daß es in Form von OH-Gruppen gebunden vorliegt, wodurch Rückschlüsse auf die Struktur der Polyanionen erleichtert werden.

Variiert wurde in der folgenden Versuchsreihe das Ausgangsverhältnis Vanadin(IV) zu Vanadin(V) innerhalb der Grenzen 9 : 1 bis 1 : 9. Apparatur und Verfahren blieben unverändert. Da die in der Literatur erwähnten Hexavanadate (z.B. $K_3V_2^{V}V_4^{IV}O_{15}H \cdot 6\,H_2O$), die auch in saurer Lösung zu erwarten sind, aber bisher nicht beobachtet werden konnten, sollten die Untersuchungen im sauren Milieu durchgeführt werden.
Es sei vorausgeschickt, daß bei mehreren Mischungsverhältnissen versucht wurde, einen pH-Wert um 5,0 einzuhalten. Wegen der starken Pufferung durch die Lösung wurden dabei zunächst verhältnismäßig konzentrierte Säuren und Laugen (9%ige H_2SO_4, 10 n NaOH) zum Regulieren verwendet. Ein auch nur ganz kurzzeitiger Wechsel ins stärker saure oder alkalische Gebiet führt aber sofort zur Bildung von Bodensätzen. Der kakaofarbene Niederschlag, der

bei Zugabe starker Alkalien entsteht, konnte als $VO(OH)_2$ identifiziert werden.

Der Versuch, alle Untersuchungsreihen bei einem gleichen pH-Wert durchzuführen, wurde aufgegeben, als sich zeigte, daß die Einregulierung auch mit verdünnten Säuren und Basen eher die Bildung uneinheitlicher Produkte begünstigt.

1. Serie $V(IV)/V(V) = 9 : 1$

4,5 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ und 0,5 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ wurden je in etwa 40 ml H_2O gelöst. Die Konzentration dieser Lösungen ist somit annähernd 0,44 bzw. 0,06 molar. Die Auflösung des Metavanadats erfordert mäßiges Erwärmen. Nach Abkühlung unter fließendem Wasser wird diese Lösung zunächst in den Reaktionskolben gegeben, sie hat einen pH-Wert von 7,5 bis 8,0. Die Zugabe der V(IV)-haltigen Lösung läßt das pH auf Werte zwischen 2,5 und 3,0 sinken. Wie üblich wird Stickstoff bei zusätzlichem Rühren hindurchgeleitet. Schließlich läßt man portionsweise eine Lösung von 7,5 g CsCl in 50 ml Wasser (etwa 0,9 molar) einfließen, wobei sich sofort ein Niederschlag bildet. Die Farbe der getrockneten Substanz ist moosgrün. Das Waschen und Aufbewahren geschieht wie bereits beschrieben.

2. Serie $V(IV)/V(V) = 8 : 2$

4,0 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in einem Lösungsvolumen von 40 ml (0,39 molar) und 1,0 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ in 80 ml H_2O (0,06 molar) bilden eine Mischung mit einem pH von 3,0. Gefällt wird mit einer Lösung von 7,5 g CsCl in 20 ml Wasser (2,96 molar). Das Reaktionsprodukt weist eine olivgrüne Färbung auf.

3. Serie V(IV)/V(V) = 7 : 3

80 ml wäßrige Lösung von 1,5 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ (0,097 molar) und 20 ml einer Lösung von 3,5 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (0,69 molar) geben eine Mischung vom pH-Wert 3,3. Die Cäsiumchloridlösung läßt bei praktisch unverändertem pH einen Niederschlag entstehen, dessen Farbe derjenigen grünen kaukasischen Tees entspricht. Die Produkte sind hier schwer abzusaugen, da die schuhcremeartige Konsistenz im feuchten Zustande die Filtration sehr erschwert. Es wird auf Porzellantellern getrocknet.

Bei dem üblichen je ein- bis zweimaligen Waschen mit Aethanol und Petrolaether tritt im Filtrat ein zimtfarbener, schleimiger Niederschlag auf, der verworfen wird. Die Menge ist gering.

4. Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4

2,0 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ in 100 ml (0,10 molar) und 3,0 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 20 ml (0,59 molar) wäßriger Lösung werden mit der üblichen Lösung von CsCl versetzt, die bei einem pH von 3,5 die Fällung erzeugt. Die Substanzen sind graugrün gefärbt.

5. Serie V(IV)/V(V) = 5 : 5

Jeweils 2,5 g der V(V)-Verbindung (100 ml 0,13 molarer Lösung) und der V(IV)-Verbindung (20 ml 0,49 molarer Lösung) haben als eine Mischung ihrer wäßrigen Lösungen einen pH-Wert von 3,4. Er hält sich in dieser Höhe beim Ausfällen der gelblich getönten dunkelgrünen Produkte mit Cäsiumchloridlösung.

6. Serie V(IV)/V(V) = 4 : 6

100 ml H_2O, die 3,0 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ (0,39 molar), und 20 ml H_2O, die 2,0 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (0,15 molar) enthalten, ergeben als Mischung einen pH-Wert von 3,6. Der Zusatz der CsCl- Lösung läßt schieferfarbene Endprodukte bei einem pH zwischen 3,2 und 3,4 entstehen.

Beim Waschen mit organischen Lösungen bilden sich im Filtrat eierlikörfarbene Abscheidungen, die nach den bisherigen Erfahrungen keinen Beitrag zur Klärung der Fragen zum Hauptprodukt erwarten lassen.

7. Serie V(IV)/V(V) = 3 : 7

3,5 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ in 80 ml wäßriger Lösung (0,22 molar) und 1,5 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ in 20 ml solcher Lösung (0,296 molar) stellen die Ausgangsmischung dar. Bei einem pH von 4,5 bis 4,7 erfolgt die Abscheidung mit Cäsiumchloridlösung. Es werden anthrazitfarbene Produkte erhalten.

8. Serie V(IV)/V(V) = 2 : 8

80 ml wäßrige Lösung enthalten 4,0 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ (0,26 molar) und 20 ml 1,0 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (ca. 0,2 molar). Die Mischung stellt sich nach Zugabe von CsCl auf einen Endwert des pH zwischen 6,5 und 7,3 ein. Ein gelber Niederschlag, der im Überstehenden schwebt bzw. fest an der Kolbenwand haftet, ist gut vom Hauptprodukt abtrennbar. Die Färbung der isolierten Substanzen ist bläulich-olivgrün.

9. Serie V(IV)/V(V) = 1 : 9

Man geht von 4,5 g $NaVO_3 \cdot 4\,H_2O$ und 0,5 g $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ aus. Das Metavanadat löst sich in 80 ml Wasser (0,29 molare Lösung) mit dem pH-Wert von 8,5. $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$ wird mit einem Volumen von 10 ml Lösung (0,2 molar) eingesetzt. Das pH der Mischung beträgt 6,2. Nach Zugabe der CsCl-Lösung wird der pH-Wert mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 auf 5 gebracht. Die isolierten Substanzen sind von gelbgrüner Farbe.

10. V(IV)/V(V) = 6 : 4 bei großer Verdünnung

Abschließend sei noch ein Versuch zur Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4 der Vollständigkeit halber erwähnt, der in großer Verdünnung durchgeführt wurde.

2,0 g der V(V)-Verbindung (0,0068 molar) und 3,0 g der V(IV)-Verbindung (0,0078 molar) liefern je 1 500 ml wäßrige Lösung, deren Mischung einen pH-Wert von 4,0 aufweist. 7,5 g CsCl sind auch in 1 500 ml wäßriger Lösung enthalten (0,0296 molar), nach deren Hinzufügen zur Hauptmenge (5 l-Kolben) nach zwei Stunden eine erste Trübung auftritt. Nach dem Verlauf von gut drei Monaten werden braungoldene Kristalle aus der helltürkisfarbenen Mutterlauge isoliert.
Schon rein makroskopisch erschien aber das Produkt letztlich nicht als homogen, es war als verunreinigtes Dekavanadat der fünfwertigen Stufe anzusehen.

Eine Überprüfung der Löslichkeit aller Substanzen in DMSO, Methylenchlorid, Acetonitril und Aceton zeigte negative Resultate.

IV. Analytische Bestimmung des fünf- und vierwertigen Vanadins

In (8) beschreibt das Kapitel IV ausführlich die Versuche, einen analytischen Weg zu beschreiten, der es gestattet, entweder V(V) und die Summe von V(V) und V(IV), oder umgekehrt, V(IV) und ebendiese Summe zu bestimmen.

Die wenig ermutigenden Ergebnisse überprüfter maßanalytischer Verfahren, die man nach den in der Literatur verzeichneten Daten und beschriebenen Methoden bei einigem Bemühen um genaue oder sinngemäße Reproduktion nicht hätte erwarten sollen, führten den Untersucher auf die klassische Bestimmung mit Kaliumpermanganat im Sauren zurück (10, 11, 12).

In Lösungen, die Vanadin in fünf- und vierwertiger Form enthalten, wird zunächst V(IV) mit Permanganat bestimmt. Anschließend wird bei Siedehitze Schwefeldioxid zur Reduktion des V(V) etwa 5 - 10 Min. durch die Probelösung hindurchgeleitet. Zur Vertreibung des SO_2 passiert hiernach ein lebhafter Strom von Kohlendioxid die ultramarinblaue, leicht siedende Lösung für etwa die gleiche Zeitdauer. Anschließend wird in der gleichen Probe die Summe von V(V) und V(IV) bestimmt. Der Gehalt an V(V) ergibt sich aus der Differenz von der Vanadin-Summe und Gehalt an V(IV).

Eine Reihe von Vorversuchen mit 0,1 m und 0,5 m $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösungen bei Titration mit jeweils gleichkonzentrierten Maßlösungen verläuft bezüglich der Erkennbarkeit des Endpunktes und der Genauigkeit gut, ebenso wie die Untersuchung von Lösungen mit V(V) und V(IV) nebeneinander.

Die n/20 $KMnO_4$-Lösung (aus n/10 Titrisol von Merck) wird analog zu (10) gegen n/20 $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$-Lösung eingestellt.

1 ml n/20 $KMnO_4$-Lösung entspricht 2,5476 mg Vanadin.
Die Titration der dargestellten Substanzen liefert die später tabellierten Analysenwerte.
Auf 100 ml wäßriger Analysenlösung werden 5 ml H_2SO_4 (1+3) zugefügt, die Lösung wird dann auf einem Brenner zum Sieden erhitzt und nach kurzem Abkühlen (ca. 85° C) auf einem beheizten Magnetrührer titriert, und zwar zunächst V(IV). Als Gefäße dienen 300-ml-Erlenmeyer-Schliffkolben, die nach der V(IV)-Bestimmung mit Waschflascheneinsätzen für die beschriebene Prozedur der Gasdurchleitung versehen werden. Die Farbe der Lösung geht von Türkis (zu Beginn der V(IV)-Bestimmung) bzw. Ultramarinblau (nach Reduktion mit SO_2) über Grasgrün, Gelbgrün, Gelb, Lachsfarben in Rosa-Lachsfarben am Endpunkt über, was gut erkennbar ist. Diese Farbe soll mindestens 20 Sek. bestehen bleiben. Die Summentitration kann gegebenenfalls nach erneuter Reduktion wiederholt werden.
Es bleibt beim Lösen der Einwaagen in Wasser und Ansäuern zunächst eine geringe Menge kleiner schwarz- oder rostbrauner, bisweilen auch orangerot bis gelb gefärbter Krümel am Boden zurück. Sie lösen sich bei langsamstem Titrieren, nach SO_2-Einleitung, teilweise schon beim Erhitzen im Sauren. Ein Abfiltrieren der angesäuerten Lösung zeigt keine bemerkenswerte Veränderung in den Ergebnissen.
Man kann die angesäuerten Lösungen vor der Titration verschlossen im Dunkeln, jedenfalls bis zu zwei Stunden, stehen lassen, ohne daß sich in einer Untersuchungsreihe die Werte auffallend verändern. Bewahrt man jedoch eine unangesäuerte Lösung auf, so fällt der V(IV)-Wert zu niedrig aus. Der Bodensatz verringert sich stets bei derartig verzögertem Titrationsbeginn.
Nachträglich sei noch die Reinigung der Gase erwähnt. SO_2 wird durch konz. H_2SO_4 und einen mit Asbestwolle beschickten Trockenturm geleitet. Zur Befreiung des CO_2 von möglicherweise vorhan-

denem Sauerstoff wird es durch drei hintereinandergeschaltete Waschflaschen geleitet, von denen zwei mit je 100 g leicht amalgamierten Zinks und je 100 ml 0,1 m $VOSO_4 \cdot 5\ H_2O$-Lösung, die dritte mit 100 ml H_2O gefüllt sind (13). Weiter führt man das Gas durch einen Turm, der mit Kupfersulfatlösung getränkten Bimsstein enthält (H_2S), schließlich durch konz. H_2SO_4 und P_2O_5-Glaswolle. Das eingangs erwähnte Zink, das in Gestalt kleiner geschnittener Stangen am Boden der Waschflaschen angeordnet ist, reduziert hier V(IV) mindestens zu V(III), teilweise zu V(II). Eine kolloidale Lösung von Palladium (H_2) wurde nicht nachgeschaltet.

V. Analytische Bestimmung der Kationen

1. Das Ammoniumkation wird nach Kjeldahl unter Anwendung der entsprechenden Apparatur der Fa. W. Büchi, Flawil/Schweiz, in Kombination mit einem elektrischen Dampfgenerator (Typ 1500) bestimmt. Die Vorlage beschickt man mit 25 ml 0,1 n H_2SO_4 und ca. der gleichen Menge an Wasser. Mit 20 ml 30%iger NaOH wird NH_3 in dem Apparat vertrieben, die Destillation ist in einer knappen Viertelstunde beendet. Titriert wird mit 0,1 n NaOH.

2. Die Gehaltsermittlung von K^+, Rb^+ und Cs^+ geschieht mit Na-tetraphenyloborat p.a. (Kalignost) der Fa. Heyl & Co., Berlin. Es wird hierbei nach einem Verfahren, das sich im Hause bewährt hat, vorgegangen. Es beruht auf einer Anwendung der Methoden und Beobachtungen, die in (14, 15, 16, 17, 18) geschildert werden.
Die Durchführung geschieht folgendermaßen: Das Endvolumen der Probelösung beträgt 100 ml beim Start der Titration. Zum Lösen verwendet man dabei 20 ml 1 n HCl, die auf das Gesamtvolumen aufgefüllt wird, damit sie 0,2 normal ist. Die Substanz wird auf dem Magnetrührer unter Erwärmen aufgelöst, und die Lösung anschliessend im 400 ml-Becherglas, bedeckt mit einem Uhrglas, für etwa 1 Stunde in ein Eis/Wasser-Gemisch gestellt.

Die zur Fällung benötigte Reagenslösung ist eine 1,7% ige wäßrige Lösung von Kalignost, die zwecks stets erforderlicher Reinigung von einer mißfarbenen Trübung über $Al(OH)_3$ (reinst, Merck) abfiltriert wird. Sie wird höchstens 10 Tage benutzt und hierbei im Kühlschrank zwischenzeitlich aufbewahrt. Vor Verwendung wird sie eisgekühlt.
Der Überschuß an Fällungsmittel soll 10% der vor der jeweils ersten Bestimmung grob geschätzten Menge an Kation betragen. Im Verlauf der Bestimmungen erwies es sich aber als gleichgültig, ob nach die-

sem Hinweis verfahren wurde oder bis zu 100 % mehr davon aus der Bürette in die magnetisch umgerührte, gekühlte Probelösung tropfte. Das Endergebnis blieb also von den verschieden dosierten Überschüssen unabhängig, schließlich betrug das gesamte Volumen an Fällungsmittel 15 - 20 ml.

Nach stöchiometrischen Überlegungen gilt:

pro 1 mg K 8,7529 mg Reagens bzw.
0,51488 ml 1,7 %ige Reagenslösung = 0,51 ml
$F_{K/K[B(C_6H_5)_4]} = 0,10911$

pro 1 mg Rb 4,0037 mg Reagens bzw.
0,23551 ml 1,7 %ige Reagenslösung = 0,24 ml
$F_{Rb/Rb[B(C_6H_5)_4]} = 0,21121$

pro 1 mg Cs 2,57498 mg Reagens bzw.
0,15147 ml 1,7 %ige Reagenslösung = 0,2 ml
$F_{Cs/Cs[B(C_6H_5)_4]} = 0,29395$

Ist der Fällungsvorgang abgeschlossen, so wird der Becherglasinhalt noch etwa 45 Min. im Eis/Wasser-Gemisch belassen.

Zur Bereitung der Waschflüssigkeit nimmt man 60 ml 1,7 %ige wäßrige Kalignostlösung, 5 ml Eisessig und füllt auf 1000 ml auf. Sie wird ständig, auch bei Gebrauch, gekühlt. 100 ml für jede Probe sind ausreichend. Das Absaugen der Niederschläge über 1D4- Glasfritten erfordert besonders bei den schweren Alkalimetallen Zeit, zumal beim Waschen.

Für 1 - 1,5 Std. werden die Niederschläge im Trockenschrank bei 120°C gehalten und benötigen etwa eine halbe Stunde zum Abkühlen vor der Wägung.

Nach mechanischem Entfernen der Hauptmenge des Niederschlages kann man die Filtertiegel gut mit Aceton reinigen.

VI. Infrarot- und Ramanspektren

Von jeder der unter den gleichen Bedingungen gefällten Substanzen wurden IR-Spektren angefertigt. Hiermit sollte die Feststellung ermöglicht werden, ob die Produkte eine reproduzierbare Zusammensetzung aufweisen, ob sie einheitliche Verbindungen oder Gemische darstellen und welchem Strukturtyp sie zuzuordnen sind. Zum Vergleich waren die Spektren reiner Dekavanadate in ihren verschiedenen Protonierungsstufen heranzuziehen. (z. B. $Cs_6V_{10}O_{28}$, $Cs_5HV_{10}O_{28}$ und $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$); weiterhin die Spektren der Hexametallate des M_6O_{19}-Typs und von $VOSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

Die Qualität der von einem Teil der Proben aufgenommenen Ramanspektren war wegen der tiefen Farbigkeit der Verbindungen, intensivsten Bemühungen zum Trotz, nicht befriedigend. Versuche mit mehreren Erregerlinien eines Argon- und eines Krypton-Lasers ergaben selbst unter günstigsten Aufnahmebedingungen keine sehr charakteristischen Spektren.[+]

Die IR-Spektren[++] wurden mit dem IR-12-Gerät der Firma Beckman aufgenommen. Die Geräte IR 7 und IR 11 dienten der genaueren Erfassung besonderer Absorptionsbereiche.

Die Raman-Untersuchungen wurden mit einem Gerät der Firma Cary Ltd. (Modell 82) durchgeführt.

[+]Danksagung an Frau Maier [++]Dank an Frau Vehse

VII. Auswertung der Analysenergebnisse

Die Auswertung der Analysenresultate, die im Anhang in Form des Verhältnisses: Basisches Oxid : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O registriert sind, war nur in Verbindung mit den Schwingungsspektren sinnvoll durchzuführen.

Die Produkte, die bei einem starken Überschuß an Vanadin(IV) im Ansatz entstanden (V^{IV}: V^{V} = 9 : 1 und 8 : 2) enthielten 1/15 bis 1/5 des Gesamtvanadinanteils als vierwertiges Vanadin. Unter völlig gleichen Bedingungen war sein Gehalt nahezu konstant.

Die Fällungsprodukte sind dennoch anhand der IR-Spektren leicht als Cäsiumdekavanadat, $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$, zu identifizieren, das Beimengungen an $VO(OH)_2$ enthält. Die dreifach aufgespaltene Bande um 980 cm^{-1} ist ganz charakteristisch. Für das reine Cäsiumdekavanadat werden von F. Preuß (19) die Banden 992, 982 und 967 cm^{-1} angegeben (Abb.2).
Die beim Ansatz V(IV)/V(V) = 8 : 2 erhaltene Probe zeigt Banden bei 989, 980 und 967 cm^{-1} (Abb.3).
Nach R. Mattes (20) sind diese Banden den Schwingungen endständiger Sauerstoffatome zuzuordnen. Da diese im Dekavanadat wegen seiner Symmetrie (annähernd D_2h) unterschiedlich gebunden sind, ergibt sich eine Aufspaltung. Auch in den Bereichen anderer Gruppenfrequenzen stimmen die Banden des Dekavanadats und der erhaltenen Fällung überein. Eine Tabelle soll die vergleichende Zuordnung der Wellenzahlen (cm^{-1}) veranschaulichen.

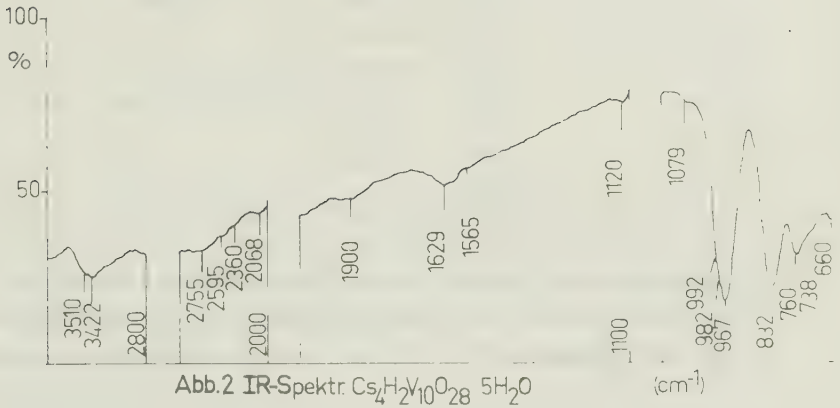


Abb.2 IR-Spektr. $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ $5H_2O$

Abb.3 IR-Spektr. Pr8/2 III

$Cs_4H_2V_{10}O_{28}$	Probe 8/2 III	Zuordnung
992	989	
982	980	
967	968	ν $V=O_{endst.}$
	912	
832	830	$\nu_{sym.}$ V-O-V
760	752	
738		
660	600	$\nu_{asym.}$ V-O-V

Aus Gründen der Überlagerung von Deformations- und Valenzschwingungen ist eine Zuordnung niederfrequenter Banden nicht möglich.

Die Bildung eines Polyanions mit Vanadin in verschiedenen Wertigkeitsstufen, also auch der Einbau von V(IV) in das Dekavanadation, ist offenbar unter diesen Versuchsbedingungen nicht möglich. Da Vanadin(IV) in großem Überschuß angeboten wurde, kann hierfür nur der niedrige pH-Wert der Lösung verantwortlich sein. Bei einem vorgegebenen Verhältnis von Vanadin(IV) zu Vanadin(V) mißlang der Versuch, eine Fällung bei einem höheren pH-Wert zu erzielen, da sich aus einer $VOSO_4$-Lösung schon bei Zugabe von wenig Alkalilauge $VO(OH)_2$ als Niederschlag abscheidet.

In Übereinstimmung mit dem spektroskopischen Ergebnis ist das Verhältnis von Cs_2O : V_2O_5 in den Proben der Serie 8/2 = 0,40 : 1 wie im $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$.

Die bei einem Ausgangsverhältnis von V(IV) / V(V) = 7 : 3 gefällten Proben lassen in ihren IR-Spektren ebenfalls die Banden des Cäsiumdekavanadats erkennen. Deutlich ist aber die Anwesenheit einer neuen Komponente daneben bemerkbar. Diese Komponente zeigt sich in den analytischen Ergebnissen durch eine Erhöhung des Gehalts an Vana-

din (IV) und an Wasser (von etwa 1 % bis auf ungefähr 6 %). Die Identifizierung der Verbindung gestaltet sich einfach, wenn man die Spektren von Proben betrachtet, die bei einem niedrigeren Verhältnis V(IV) / V(V) gefällt wurden. So haben die bei einem Verhältnis V(IV) / V(V) = 6 : 4 erhaltenen Substanzen ein sehr bandenarmes Spektrum, was den Hinweis darauf gibt, daß unter diesen Bedingungen ein einheitliches Produkt entstanden ist.

Schon ein kurzer Blick erlaubt die Aussage, daß es sich um das Spektrum eines Polyanions mit M_6O_{19}- Struktur handelt. H. Bierbüße (21) untersuchte die Schwingungsspektren von Polyanionen dieses Strukturtyps sehr eingehend, und zwar bei $Ta_6O_{19}^{8-}$, $Nb_6O_{19}^{8-}$, $W_6O_{19}^{2-}$ und $Mo_6O_{19}^{2-}$. Auf der Grundlage einer Normalkoordinatenanalyse konnten sämtliche Schwingungsbanden zugeordnet werden (s. Abb.4,5).

W_6O_{19}	$V^{IV}V^{V}_5O_{19}$ (Probe 6/41)
977	975
812	805
	720
586	595
444	465
	425
369	395
	300
	275
226	230
174	

Auch die Analysendaten lassen es zu, von dem Vorliegen eines Hexavanadats zu sprechen. Das Verhältnis V(IV) / V(V) schwankt nur geringfügig zwischen 0,16 : 0,84 und 0,18 : 0,82. Das theoretische Verhältnis für ein Hexavanadation, in dem e i n vierwertiges Vanadinatom eingebaut ist, beträgt 0,167 : 0,833.

IR-Spektrum von $[N(C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$ (kristallin)

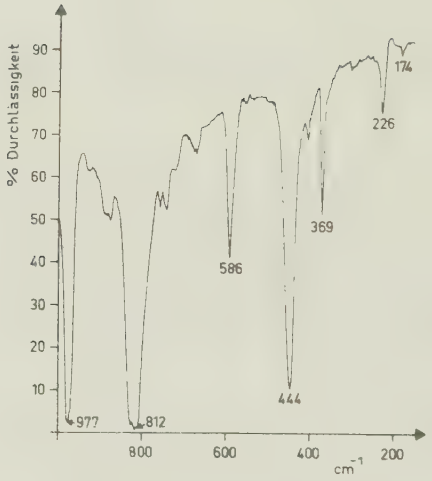


Abb. 4 [aus (21)]

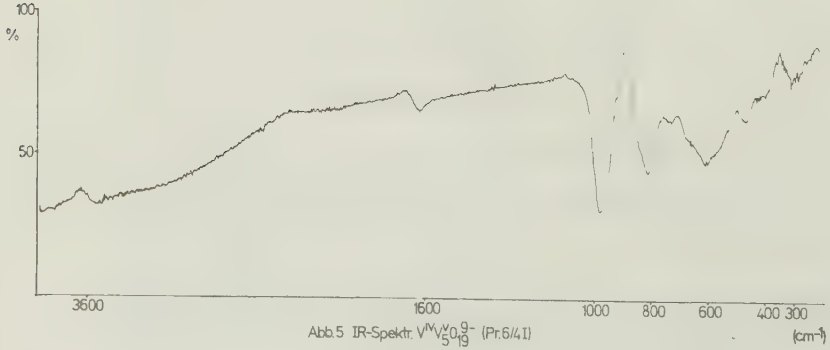


Abb.5 IR-Spektr. $V^{IV}V^{V}_5O_{19}^{9-}$ (Pr.6/41)

Ein Hexavanadation des M_6O_{19}-Typs müßte neunfach negativ geladen sein: $V^{IV}V_5^VO_{19}^{9-}$. Das gefundene Base-Säure-Verhältnis (Cs_2O : Summe der Vanadinoxide) von 0,33 : 1 zeigt jedoch, daß die Verbindung nur 2 Cs^+ pro Hexavanadation enthält. Die verbleibenden negativen Ladungen müssen durch Aufnahme von Protonen kompensiert werden; demnach lautet die Formel $Cs_2H_7V^{IV}V_5^VO_{19}$. Der hohe Wassergehalt der Proben ist so erklärlich. Das Wasser ist in Form von OH-Gruppen (Strukturwasser) gebunden.

Die Verbindung der erwähnten Zusammensetzung $Cs_2H_7V^{IV}V_5^VO_{19}$ macht auch den wesentlichen Bestandteil der bei einem Ausgangsverhältnis V(IV) / V(V) = 5 : 5 und 4 : 6 entstandenen Produkte aus. Ihr Spektrum läßt aber wieder das Auftreten einer zusätzlichen Mischkomponente erkennen. Der Wassergehalt sinkt und das Base-Säure-Verhältnis steigt an. In reiner Form kann diese Komponente beim Ausgangsverhältnis V(IV) / V(V) = 3 : 7 und 2 : 8 erhalten werden. Die Bandenlage und Intensitätsfolge im IR-Spektrum lassen deutlich den Schluß zu, daß ein Polyanion mit Dekavanadatstruktur vorliegt. Allerdings ist das Spektrum bandenreicher und in seinen Frequenzen verschoben, wenn man es mit dem des $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ vergleicht. Die Analysenwerte gestatten es, die Verbindung eindeutig als $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^VO_{28}$ zu identifizieren.

Schwierig gestaltet sich eine Deutung der bei einem Verhältnis V(IV) / V(V) = 1 : 9 erhaltenen Substanzen. Analytisch liegt das Verhältnis V(IV) / V(V) bei 1 : 11,6, das Base-Säure-Verhältnis etwas höher als 0,4 : 1. Die Spektren dokumentieren eindeutig Verbindungen von Dekavanadatstruktur. Zwei Möglichkeiten sind zu diskutieren:

1. Es könnte ein Gemisch von $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^VO_{28}$ und $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ vorliegen.
2. Es könnte ein Verbindung $Cs_5H_2V^{IV}V_9^VO_{28}$ im Gemisch mit wenig $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ entstanden sein.

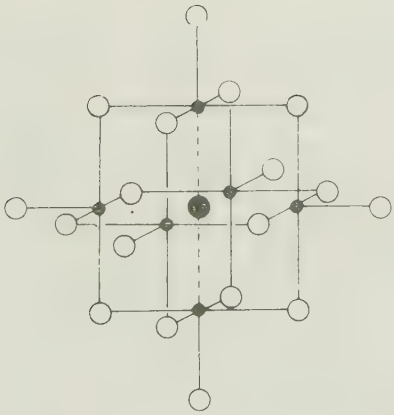
Das Base-Säure-Verhältnis, das ein wenig größer als 0,4 : 1 ist, wie allgemein die Analysendaten sprechen für die zweite Möglichkeit. Die feinen Unterschiede, die sich beim Einbau von einem vierwertigen Vanadinatom bzw. von zweien dieser Art ergeben, lassen die IR - Spektren keine eindeutigen Aussagen machen.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß aus einer sauren, Vanadin(IV)- und Vanadin(V)-haltigen Lösung mit Cs^+ Verbindungen erhalten wurden, die zwei Strukturtypen zuzuordnen sind: dem Hexametallattyp M_6O_{19} und dem Dekavanadattyp $M_{10}O_{28}$. Ein Hinweis für das Auftreten von Sauerstoff-Fehlstellen in Dekavanadaten, wie bei dem Tetrabutylammoniumsalz, erhalten aus organischen Lösungsmitteln, boten die Schwingungsspektren nicht.

Die Spektren der reinen Verbindungen sollen noch näher diskutiert werden.

Das IR- Spektrum des $Cs_2H_7V^{IV}V_5^VO_{19}$ zeigt im Bereich der V-O-Schwingungen starke Banden bei 975, 805, 600, 465, 395 und 300 cm^{-1}, zwei schwache bei 720 und 425 cm^{-1}. Die Bande bei 975 cm^{-1} ist mit Sicherheit der asymmetrischen Schwingung endständiger Sauerstoffatome zuzuordnen (Abb.6). Schwingungen verbrückender Sauerstoffatome rufen die Banden bei 805 und 600 cm^{-1} hervor, eine asymmetrische Valenzschwingung der Metallatome ist sehr wahrscheinlich für das Auftreten der Bande bei 465 cm^{-1} verantwortlich. Im unteren Frequenzbereich sind hauptsächlich Deformationsschwingungen zu finden. Die ideale M_6O_{19}-Struktur läßt sieben IR-aktive Schwingungen erwarten, von denen allerdings mindestens eine unterhalb 200 cm^{-1} liegen dürfte.

Der Einbau eines V(IV)- Atoms in die Hexavanadatstruktur erniedrigt die Symmetrie. Die Symmetriegruppe O_h wird in die Symmetriegruppe C_{4v} transformiert. Dadurch müßten prinzipiell sämtliche IR- Banden der idealen Hexavanadatstruktur (Rasse F_{1u})



Darstellung der Bindungen im $M_6O_{19}^{z-}$-Anion (Idealfall)

Abb. 6 [aus (21)]

aufspalten (22). Für die höherfrequenten Schwingungen zumindest dürfte diese Aufspaltung bei der starken Bandenbreite im IR - Spektrum nicht zu beobachten sein. Eher ist dies für das Raman-Spektrum zu erwarten. Ungeachtet aller Aufnahmeschwierigkeiten hierbei ist dieser Effekt bemerkbar. Während im Bereich oberhalb 880 cm^{-1} für die ideale V_6O_{19} - Struktur nur zwei Schwingungen zu erwarten sind (symmetrische und phasenverschobene Schwingung endständiger Sauerstoffatome), so sind im Spektrum des $V^{IV}V_5^VO_{19}^{9-}$ deutlich mindestens vier Banden bei 989, 918, 910 und 894 cm^{-1} erkennbar (Abb.7).

Weiterhin sind derartig aufgespaltene Banden um 700 (712, 702 und 675 cm^{-1}) cm^{-1} und um 530 (553 und 520 cm^{-1}) cm^{-1} zu beobachten. Eine dieser letzteren Banden ist sicher auf die totalsymmetrische Schwingung der verbrückenden Sauerstoffatome zurückzuführen. Es ist nicht feststellbar, um welche es sich dabei handelt, da weder Lösungsspektren angefertigt werden konnten, noch Einkristalle zur Verfügung standen, um den Polarisationsgrad messen zu können. Die Ramanbanden bei 425, 373, 307, 257, 238, 203, 187, 184 und 156 cm^{-1} lassen sich vorläufig nicht zuordnen, ganz zu schweigen von den noch frequenzniedrigeren Banden, die vermutlich durch Gitterschwingungen hervorgerufen werden.

Das IR - Spektrum des $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^VO_{28}$ ist in allen seinen Bereichen dem des $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ so ähnlich, daß kein Zweifel an der analogen Struktur besteht. Die Bandenaufspaltungen machen hier die Symmetrieerniedrigung durch den Einbau von Vanadin(IV) in die Dekavanadatstruktur deutlich. Statt dreier Banden bei 989, 980 und 968 cm^{-1} im Dekavanadat sind vier Banden (996, 978, 960, 945 cm^{-1}) und eine Schulter bei 985 cm^{-1} zu erkennen. Besonders deutlich ist die Dekavanadatbande bei 830 cm^{-1} aufgespalten in 845 und 806 cm^{-1}. Das Spektrum unterscheidet sich erwartungsgemäß im Bereich unterhalb 400 cm^{-1} ziemlich stark vom Dekavanadatspektrum. Die

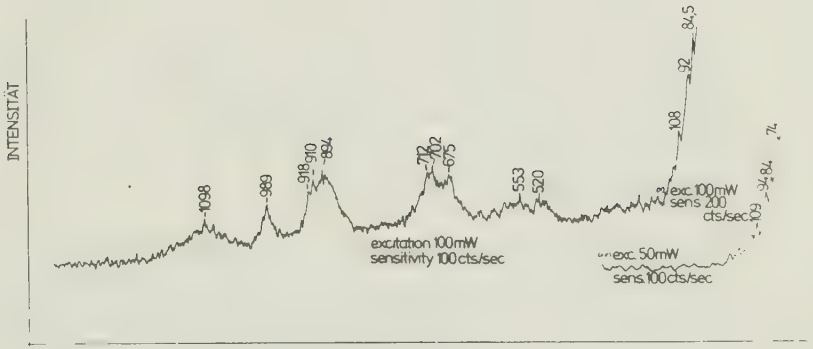


Abb. 7 Raman-Spektr. Pr. 4/6 II

Änderung der Symmetrie wirkt sich auf die Deformationsschwingungen besonders stark aus.

Interessant ist noch die Aufspaltung der Wasserbanden um 1650 und 3500 cm^{-1}. Das $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{28}$ enthält offenbar Wasser in sehr unterschiedlicher Weise gebunden. Die Verbindung weist basisches Oxid, V_2O_4 und V_2O_5 in gleichem Verhältnis auf wie das in der vorangegangenen Arbeit (8) beschriebene Tetrabutylammoniumsalz $\left[N(n\text{-}C_4H_9)_4\right]_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}$. Die Spektren beider Substanzen sind jedoch grundverschieden. Die frequenzhöchste IR-Bande liegt im Tetrabutylammoniumvanadat um 960 cm^{-1}. Eine schwache Bande bei 985 cm^{-1} ist sicher auf das Kation zurückzuführen, wie ein Vergleichsspektrum von Tetrabutylammoniumjodid beweist. Im Bereich oberhalb 900 cm^{-1} (bei 960, 948 und 918 cm^{-1}) sind die Banden auffallenderweise viel weniger intensiv als die Banden bei 875 bis 890 und bei 830 cm^{-1} (Abb. 8,9).

Obwohl auch das Tetrabutylammoniumkation zwischen 881 und 895 cm^{-1} absorbiert, sind die starken Banden mit Sicherheit vorwiegend auf Metall- Sauerstoff- Schwingungen im Polyanion zurückzuführen. Die völlig anderen Absorptionsfrequenzen, wie z.B. die Banden bei 830 und 650 cm^{-1}, zeigen, daß die Metall-Sauerstoff-Bindungen einen anderen Charakter haben müssen als im $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{28}$. Zuordnungen sind ausgeschlossen, da die Struktur der Verbindung noch unbekannt ist. Das Fehlen hoher Metall-O- Valenzschwingungen, die stets auf das Vorhandensein endständiger Sauerstoffatome mit hohem Doppelbindungscharakter hinweisen, läßt den Schluß zu, daß im Tetrabutylammoniumsalz die Metallatome stärker zusammengerückt sind. Besitzt die Verbindung eine dekavanadatähnliche Grundstruktur, was noch unbewiesen ist, sollten, dem Spektrum nach zu urteilen, gegenüber dem Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$ die beiden fehlenden Sauerstoffatome aus dem Zentrum des Polyanions ausgetreten sein. Hierdurch sollte das Polyanion den Charakter

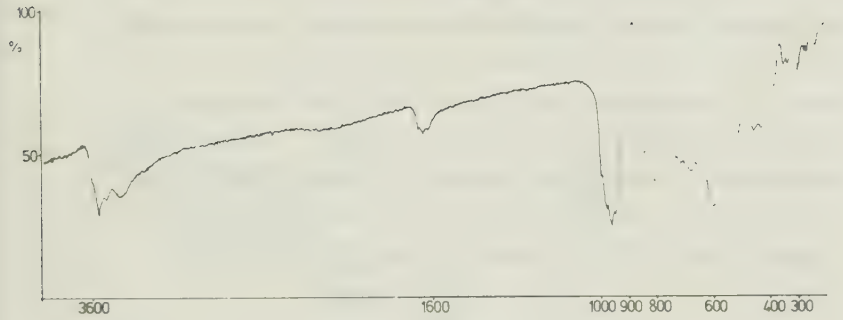


Abb 8 IR-Spektr $Cs_4H_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{28}$
(Pr 2/3 II)

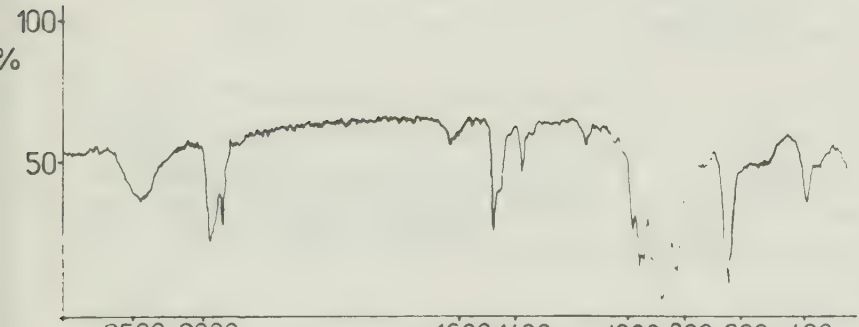


Abb.9 IR-Spektr. $[N(C_4H_9)_4]_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}$

eines Clusters annehmen. Der metallische Glanz der dunkelbraun-violetten Verbindung unterstützt diese Annahme sehr stark.

Zum Nachweis der Metall-Metall-Bindungen wurde das Raman- Spektrum der Verbindung registriert. Banden bei 124 und 110 cm^{-1} könnten im Spektrum der festen Substanz von Metall-Metall-Schwingungen herrühren. Die Kraftkonstante für derartige Schwingungen in den niederen Halogeniden des Niobs und Tantals wird mit annähernd 0,3 mdyn/Å angegeben (23). Für eine Vanadin- Vanadin-Bindung dürfte sie eher etwas niedriger liegen. Eine Überschlagsrechnung nach dem Zweimassenmodell zeigt, daß bei einer Kraftkonstante von 0,25 bis 0,3 mdyn /Å eine Bande zwischen 110 und 140 cm^{-1} zu erwarten ist.

Ein korrekter Nachweis, ob die beobachteten Banden auf Metall-Metall- oder auf Gitterschwingungen zurückzuführen sind, ließ sich leider nicht führen. Eine Lösung der Substanz in Acetonitril ließ im Raman-Spektrum unterhalb 200 cm^{-1} keine Banden erkennen, da die Lösung infolge ihrer tiefen Farbigkeit zu stark absorbiert (Abb.10).

Aus wäßriger Lösung sind Verbindungen mit dem wasserärmeren Polyanion $V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}^{4-}$ offenbar nicht erhältlich, sondern nur solche mit dem Anion $H_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{28}^{4-}$. Keines der aus wäßriger Lösung dargestellten Polyvanadate mit Vanadin in verschiedenen Oxydationsstufen wies ein IR- oder Raman- Spektrum wie das Tetrabutylammoniumsalz auf.

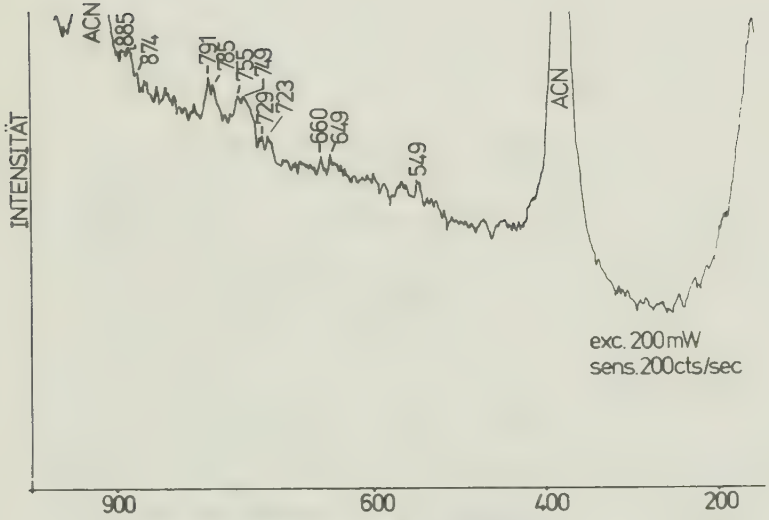


Abb.10 Raman-Spektr. $[N(C_4H_9)_4]_4V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}$.
Lös. i. Acetonitril (ACN)

VIII. Diskussion

Das Auftreten des Polyanions $V^{IV}V_5^{V}O_{19}^{9-}$ (bzw. $H_7V^{IV}V_5^{V}O_{19}^{2-}$) in wäßriger Lösung ist für Betrachtungen über die Stabilität von Polyanionen äußerst interessant. Der Hexametallattyp M_6O_{19} erscheint im Niobat-, Tantalat-, Molybdat- und Wolframatsystem, ein Hexavanadation $V_6O_{19}^{8-}$ hingegen wurde noch nie in wäßriger Lösung beobachtet. Kürzlich entdeckten J. Rea und E. Kostiner (24) erstmals eine V_6O_{19}-Einheit bei der Strukturaufklärung eines aus der Schmelze gewonenen Kupfervanadats.

Es ist schon lange bekannt, daß in den verschiedenen Polyanionsystemen Teilchen sehr unterschiedlicher Struktur dominierend auftreten. Hexa-, deka- und dodekamere Anionen bilden sich bevorzugt im Wolframatsystem, im Molybdatsystem dagegen hepta- und oktamere Anionen. In Vanadatlösungen dominiert die Spezies $V_{10}O_{28}^{6-}$.

Erst nachdem in den letzten Jahren einige sehr präzise Strukturaufklärungen an Polyanionen durchgeführt worden waren, existiert eine Diskussionsgrundlage für die Frage, worauf diese Unterschiede im strukturellen Aufbau zurückzuführen sind. Die Gedanken zweier Forscher (25, 26), W. N. Lipscomb's und D. L. Kepert's haben sich als besonders fruchtbar erwiesen. Auf der Grundlage der Strukturuntersuchung des Dekavanadations durch H. T. Evans jr., A.G. Swallow und W. H. Barnes (9) diskutiert W.N. Lipscomb die Zusammenhänge im Aufbau von Iso- und Heteropolyanionenstrukturen. Im Dekavanadation befindet sich jedes Vanadinatom in einer Oktaederlücke aus Sauerstoffatomen, es ist aber stark dezentriert (27) (Abb.11).

Sehr unterschiedliche Metall- Sauerstoff-Bindungslängen resultieren, da die Metallatome innerhalb der Oktaederlücken in Richtung auf endständige Sauerstoffatome ausweichen. Der "effektive" Radius des Me-

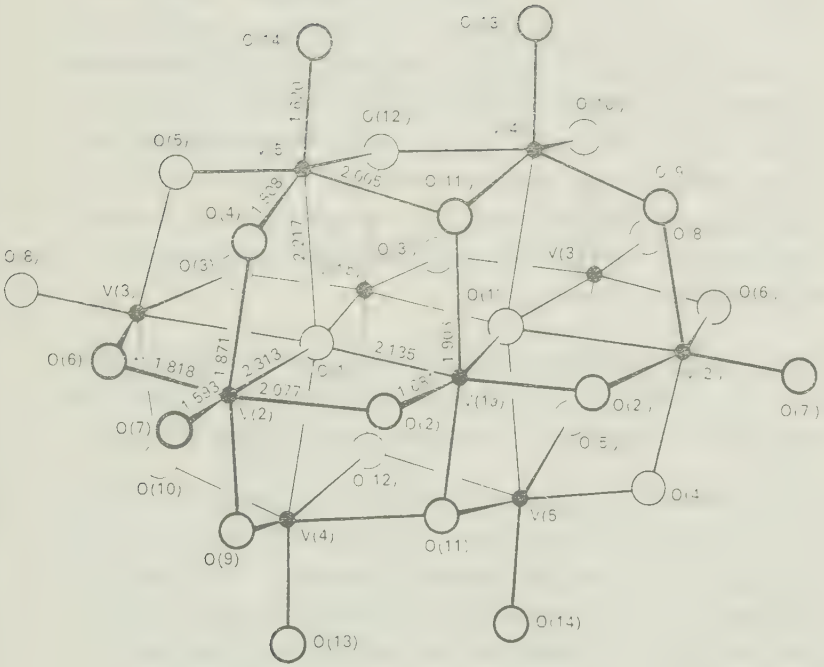


Abb. 11 [aus (27)]

Perspektivische Darstellung der Dekavanadat-gruppe mit Bindungs-längen (Å)

tallatoms bestimmt die Fähigkeit für eine solche Ausweichbewegung. Das kleine V^{5+} ist deswegen gegenüber den größeren Mo^{6+}, W^{6+}, Nb^{5+} und Ta^{5+} hierzu prädestiniert. Die Ursache für die Ausweichbewegung der Metallionen sieht Lipscomb in ihrem Bestreben, die Ladung der Sauerstoffionen so gleichmäßig wie möglich zu kompensieren. Die Sauerstoffatome in einem Polyanion sind von unterschiedlich vielen Metallatomen koordiniert. Im Dekavanadation treten die Koordinationszahlen 1, 2, 3 und 6 auf. Innerhalb der Oktaederlücken rücken die Metallatome in die Nähe von endständigen Sauerstoffatomen mit niedriger Koordinationszahl. Wegen begrenzter Ausweichmöglichkeiten können maximal zwei endständige Sauerstoffatome in einem MO_6-Oktaeder nebeneinander auftreten. Lipscomb begründet so seine Forderung, daß Polyanionen nur freie MO_6-Oktaederecken und -kanten, nicht aber freie Oktaederflächen enthalten können.

Diese Annahme gibt nur den eingrenzenden Hinweis, welche Strukturen n i c h t auftreten s o l l t e n, aber keinen darauf, welche Polyanionentypen in den einzelnen Metallatsystemen auftreten k ö n n e n.

Die Theorie von D.L.Kepert ist eine wertvolle Ergänzung (28).Der Autor betrachtet zunächst die verschiedenen prinzipiellen Möglichkeiten beim Aufbau von Polyanionen aus MO_6-Oktaedern. Zwei über eine gemeinsame Kante verknüpften MO_6-Oktaedern kann ein drittes unter Kantenverknüpfung so angegliedert werden, daß der Winkel zwischen den drei Metallatomen 180^o, 120^o, 90^o oder 60^o beträgt (Abb.12). Ein Herausrücken der Metallatome aus dem Oktaederzentrum ist natürlich umso leichter, je kleiner dieser Winkel ist. Daher werden sie auch angestrebt.

Die Hexametallatstruktur vereinigt in idealer Weise die Forderungen von Lipscomb und Kepert: nur freie Oktaeder e c k e n sind vorhanden, alle M-M-M- Winkel sind kleiner oder gleich 90^o. In der $M_{10}O_{28}$-Struktur ist die erste Forderung erfüllt, die M-M-M- Winkel betragen

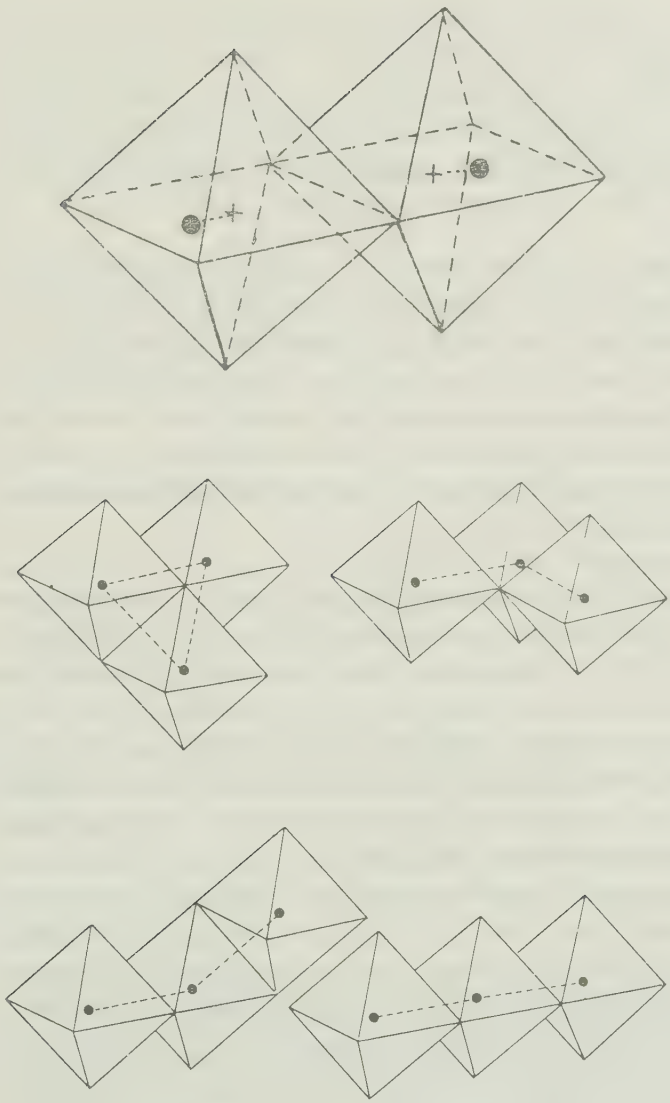


Abb. 12 [aus (28)]
Aufbau von Polyanionen aus
MO_6 - Oktaedern

aber nahezu 180^{o}. Sie kann also nur dann stabil sein, wenn das Metallatom durch seine geringe Größe genügend Raum für ein Ausweichen hat. Sie tritt daher nur im Vanadatsystem auf. Auch ein $V_6O_{19}^{8-}$ müßte stabil sein. Daß es in wäßriger Lösung nicht nachweisbar ist, liegt sicher daran, daß hier von beiden möglichen stabilen Strukturen das Dekavanadation wegen seiner geringen Ladung begünstigt ist.

Wird Vanadin (V) durch Vanadin(IV), das einen größeren effektiven Radius besitzt, ersetzt, vermindert sich die Stabilität der Dekavanadatstruktur so stark, daß daneben Hexavanadat auftritt. Die Dekavanadatstruktur ist überhaupt nur noch stabil, wenn nicht mehr als zwei der zehn Vanadinatome durch vierwertiges Vanadin ersetzt werden. Im alkalischen Bereich, in dem eine erhöhte Bereitschaft zum Einbau von vierwertigem Vanadin besteht, tritt nur noch die Hexavanadatstruktur in Erscheinung.

Alle aus alkalischer Lösung gefällten Verbindungen lassen sich anhand der IR-Spektren eindeutig als Hexavanadate vom M_6O_{19}-Typ identifizieren. Die Analysendaten geben leider wenig Auskunft über die exakte Zusammensetzung einzelner Bestandteile. Offenbar können Verbindungen mit den Anionen $V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}^{10-}$, $V_3^{IV}V_3^{V}O_{19}^{11-}$ und $V_4^{IV}V_2^{V}O_{19}^{12-}$ bzw. ihren Protonierungsstufen Mischkristalle bilden. Dies wurde bereits bei den Vanadowolframaten beobachtet (29). Die analytischen Resultate zeigen deutlich, daß in alkalischer Lösung die verstärkte Tendenz besteht, V(IV) einzubauen. Die Probe "Ammonium II" stellt ein Gemisch mehrerer Komponenten dar, deren Hauptbestandteil nach dem Spektrum Hexavanadat ist. Eine Angabe darüber, wie groß der formelmäßige Anteil an NH_4^+ ist, ist nicht möglich. Die Probe "Rubidium II", bei deren Darstellung der höchste pH-Wert eingehalten wurde, ist offenbar ein Gemisch von viel $Rb_2H_{10}V_4^{IV}V_2^{V}O_{19}\cdot 7\,H_2O$ und wenig $Rb_2H_9V_3^{IV}V_3^{V}O_{19}\cdot 7\,H_2O$. Die Proben "Rubidium I", "Cäsium" und "Kalium" enthalten offenbar vorwiegend das Anion

$V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}^{10-}$. Der Protonierungsgrad ist stark abhängig vom Kationenradius. Vom Cäsium und Rubidium wurden Salze erhalten, die um drei Kationen pro Hexavanadation enthalten ($Rb_3H_7V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}$, $Cs_3H_7V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}$), mit Kalium bildet sich ein $K_9HV_2^{IV}V_4^{V}O_{19}$. Die Spektren des Cäsium- und Kaliumsalzes sowie der Probe "Rubidium I" sind untereinander praktisch identisch (Abb.13).

Gegenüber dem Spektrum des $Cs_2H_7V^{IV}V_5^{V}O_{19}$ ist die Bande um 805 cm^{-1} aufgespalten und nach höheren Wellenzahlen verschoben (813 und 843 cm^{-1}). Die gleiche Verschiebung weisen die Banden bei 720, 600 und 465 cm^{-1} auf (725, 662 und 523 cm^{-1}).

In der Probe "Rubidium II", die besonders viel V(IV) enthält, verschiebt sich die Bande von 975 cm^{-1} auf 964 cm^{-1}. Der Einbau des vierwertigen Vanadins schwächt die Bindung zum endständigen Sauerstoff. Der Versuch der Zuordnung anderer Banden dürfte kaum sinnvoll sein. Auffallend ist die geringe Bandenzahl im $V_4^{IV}V_2^{V}O_{19}^{12-}$, was vermutlich an einer sehr symmetrischen Anordnung der V(IV)-Atome liegen könnte (alle in einer Ebene?) (Abb.14).

Keine der aus alkalischer Lösung erhaltenen Substanzen weisen in den IR-Spektren auf das Vorhandensein einer Verbindung mit Dekavanadatstruktur hin. Offenbar bilden sich Dekavanadate mit Vanadin in verschiedenen Oxydationsstufen nur in einem engen pH-Bereich in schwach saurem Medium. Der Gehalt an Vanadin(IV) ist dabei nur gering ($V_2^{IV}V_8^{V}O_{28}^{8-}$).

Die Ergebnisse dieser Arbeit stehen damit im Widerspruch zu den Resultaten von S. Ostrowetsky (6). Die Autorin hat eine Reihe von Dekavanadaten mit einem höheren Gehalt an Vanadin(IV) beschrieben (bis $V_7^{IV}V_3^{V}O_{24}^{5-}$). S. Ostrowetsky hat allerdings keine Schwingungsspektren untersucht. Eine Zuordnung wäre auch ohne die Kenntnis der Arbeit von R. Mattes, H. Bierbüße und J. Fuchs (30)

Abb.13 IR-Spektr. Rb I

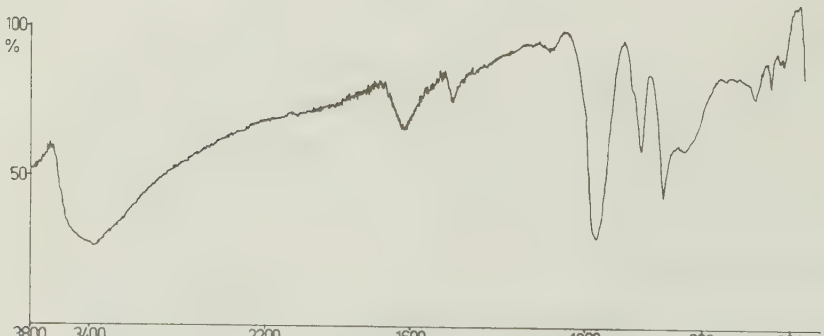


Abb.14 IR-Spektr. Rb II

nicht möglich gewesen. Eine Entscheidung, die nur auf analytischen Untersuchungen basiert, vermag die Frage aber nicht zu lösen, ob die Verbindungen als Hexavanadate mit M_6O_{19}- Struktur oder als Dekavanadate mit $M_{10}O_{28}$- Struktur zu formulieren sind. Wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen fallen leicht Gemische an, und die Hexavanadate neigen überdies offenbar zu einer weitgehend unbegrenzten Mischkristallbildung.

IX. Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Stabilität von Polyanionenstrukturen wurden Polyvanadate mit Vanadin in verschiedenen Oxydationsstufen dargestellt und ihr Strukturtyp aufgrund ihrer Zusammensetzung und ihrer Schwingungsspektren ermittelt. Aus wäßrigen Lösungen von Vanadin(IV)sulfat und Natriummetavanadat(V), die beide Komponenten in wechselndem Mischungsverhältnis enthielten, wurden bei verschiedenen pH-Werten Polyvanadate nach Zugabe von Alkalichloriden gefällt. Besonders intensiv wurden die Cäsiumsalze untersucht.

In stärker saurer Lösung mit einem pH von etwa 3,5 wird nur durch $VO(OH)_2$ verunreinigtes Cäsiumdihydrogendekavanadat, $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$, erhalten. Diese Proben sind eindeutig durch ihre Schwingungsspektren zu identifizieren.

Bei einem Mischungsverhältnis V(IV)/V(V) = 6 : 4 und einem pH-Wert von 4,0 entsteht das Hexavanadat $Cs_2H_7V^{IV}V^{V}_5O_{19}$. Auf der Grundlage der von H.Bierbüße (21) durchgeführten Normalkoordinatenanalyse an Polyanionen der M_6O_{19}-Struktur ist diese Verbindung mit Hilfe ihrer Schwingungsspektren diesem Typ zuzuordnen.

Eine Erniedrigung des Verhältnisses V (IV)/V(V) im Ansatz hat eine Erhöhung des pH-Wertes zur Folge. Neben dem genannten Hexavanadat bildet sich das Dekavanadat $Cs_4H_4V^{IV}_2V^{V}_8O_{28}$. In reiner Form wird die Verbindung beim Mischungsverhältnis V(IV)/V(V) = 2 : 8 erhalten. Auch hier belegen die Spektren deutlich den Strukturtyp.

Eine Probe mit starkem Überschuß an Vanadin(V) kann nicht eindeutig identifiziert werden. Die Analysendaten lassen eine Deutung zu, die das Anion $V^{IV}V^{V}_9O_{28}{}^{7-}$ oder eine Mischung von $Cs_4H_2V_{10}O_{28}$ und $Cs_4H_4V^{IV}_2V^{V}_8O_{28}$ sehr wahrscheinlich machen.

Alle aus alkalischem Medium erhaltenen Proben sind eindeutig als Hexavanadate des M_6O_{19}- Typs einzuordnen. In diesem Milieu ist der Einbau von Vanadin(IV) begünstigt. Die Analysenergebnisse gestatten den Schluß, daß Verbindungen mit den Anionen $V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}^{10-}$, $V_3^{IV}V_3^{V}O_{19}^{11-}$ und $V_4^{IV}V_2^{V}O_{19}^{12-}$ bzw. ihren verschiedenen Protonierungsstufen vorliegen. Die Darstellung definierter Verbindungen in diesem Bereich ist kaum möglich, da sich offenbar Mischkristalle wegen nur geringfügiger Strukturunterschiede bilden. Das Entstehen solcher Mischkristalle wurde bereits bei Vanadowolframaten mit den Anionen $V^{V}W_5O_{19}^{3-}$ und $HV_2^{V}W_4O_{19}^{3-}$ (31) beobachtet.

Der Protonierungsgrad der Hexavanadationen hängt vom Kationenradius ab. Die großen Alkaliionen Rb^+ und Cs^+ bilden alkaliarme Verbindungen ($Rb_3H_7V_2^{IV}V_4^{V}O_{19}$ usw.), Kalium alkalireiche ($K_9HV_2^{IV}V_4^{V}O_{19}$). Eine genaue Zuordnung der Banden der Schwingungsspektren ist nicht möglich. Die Erniedrigung der Symmetrie durch den Einbau von Vanadin(IV) in die M_6O_{19}-Struktur gibt sich in einer Verbreiterung der charakteristischen Banden zu erkennen. Die sonst viel charakteristischeren Raman- Spektren bringen hier nur wenig Aufklärung. Die Tiefe der Farbigkeit der Substanzen ließ nur Raman- Spektren sehr niedriger Qualität zu. Dennoch ist aber die Aufspaltung der durch die totalsymmetrische Schwingung endständiger Sauerstoffatome hervorgerufene Bande beim Übergang von der reinen M_6O_{19}- Struktur zum $V^{IV}V_5^{V}O_{19}^{9-}$ im Raman-Spektrum deutlich erkennbar.

Von S. Ostrowetsky (6), die erstmalig über Polyvanadate in gemischter Oxydationsstufe berichtet hat, wurden auch Dekavanadate mit den Anionen $V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}^{4-}$, $V_3^{IV}V_7^{V}O_{26}^{5-}$, $V_4^{IV}V_6^{V}O_{25}^{4-}$, $V_5^{IV}V_5^{V}O_{25}^{5-}$, $V_6^{IV}V_4^{V}O_{24}^{4-}$ und $V_7^{IV}V_3^{V}O_{24}^{5-}$ beschrieben. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen konnten sie nicht bestätigt werden. Dekavanadate mit mehr als zwei vierwertigen Vanadinatomen pro Polyanion wurden nicht gefunden. Auch der Strukturtyp, der bei aus nichtwäß-

rigem Medium erhaltenen Dekavanadaten mit Sauerstoff-Fehlstellen im Polyanion beobachtet wurde ($V_2^{IV}V_8^{V}O_{26}^{4-}$), konnte nicht festgestellt werden.

Das Auftreten von Hexavanadaten mit M_6O_{19}- Struktur ist deshalb von Interesse, weil ein reines $V_6^{V}O_{19}^{8-}$ noch nie in Vanadatlösungen beobachtet wurde. In Lösungen, die nur V (V) enthalten, dominiert das Ion $V_{10}O_{28}^{6-}$. Gründe, weshalb ein $V_6O_{19}^{8-}$ nicht thermodynamisch stabil sein dürfte, sind nicht erkennbar. Sein Nichtauftreten kann nur daran liegen, daß das Dekavanadation wegen seiner geringeren Ladung der in Lösung stabilere Gleichgewichtspartner ist. Nach den bisherigen Vorstellungen über die zu einer Stabilisierung einer Polyanionenstruktur beitragenden Faktoren, müßte, wie in der Diskussion ausgeführt, ein Einbau von Vanadin(IV) in die Dekavanadatstruktur eine starke Änderung der Stabilität bewirken. Im Einklang damit steht die Feststellung, daß nur zwei Vanadinatome im $V_{10}O_{28}^{6-}$ durch vierwertiges Vanadin ersetzt werden können und daß bei verstärkter Anwesenheit von Vanadin(IV) die M_6O_{19}- Struktur gegenüber der $M_{10}O_{28}$- Struktur zunehmend begünstigt ist.

X. Tabellenanhang

Ausbeuten, Löslichkeiten und Analysenwerte der in Kapitel II beschriebenen Substanzen

1. Ammoniumpolyvanadat (Kap. II/4)

a) Ausbeute : 25%

b) Löslichkeit in Methanol, Aethanol und Aceton: sehr gering
Löslichkeit in DMSO: gering

c) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	V(IV) (mg)	V(ges.) (mg)	V(V) (mg)	V(IV) (Gew.%)	V(V) (Gew.%)	V(V) / V(IV)
251,0	14,095	117,460	103,365	5,62	41,18	1 : 0,136
235,7	12,007	111,720	99,710	5,09	42,30	1 : 0,120
216,6	11,485	93,706	82,221	5,30	37,96	1 : 0,140
248,4	13,051	106,450	93,399	5,25	37,60	1 : 0,140
228,9	12,529	98,405	85,876	5,47	37,52	1 : 0,146

d) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	NH_4^+ (mg)	NH_4^+ (Gew.%)
201,0	17,860	8,89
169,9	15,154	8,92
143,8	12,899	8,97
194,3	17,318	8,91
166,6	14,973	8,99
180,6	16,056	8,89

Einwaage (mg)	NH_4^+ (mg)	NH_4^+ (Gew.%)
175,1	15,514	8,86
159,9	14,161	8,86
156,2	13,891	8,89
179,2	16,056	8,96

e) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 5,41
Mittelwert V(V) (Gew.%): 38,57
Mittelwert NH_4^+ (Gew.%): 8,91

V_2O_4 (Gew.%): 8,81
V_2O_5 (Gew.%): 68,85
$(NH_4)_2O$ (" %): 12,86
Summe der Oxide (" %): 90,52
H_2O (Gew.%): 9,48

V_2O_4 (Mol %) : 0,0531
V_2O_5 (Mol %) : 0,3785
$(NH_4)_2O$ (") : 0,2469
H_2O (Mol %) : 0,5261

f) Ergebnis :

$(NH_4)_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,652 : 0,140 : 1 : 1,39$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 $= 0,572 : 0,122 : 0,878 : 1,22$

2. Kaliumpolyvanadat (Kapitel II/5)

a) Ausbeute : 82 %

b) Löslichkeit in Methanol, Aethanol, Aceton und DMSO: praktisch keine

c) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	V(IV) (mg)	V(ges.) (mg)	V(V) (mg)	V(IV) (Gew.%)	V(V) (Gew.%)	V(V) / V(IV)
257,6	17,370	62,637	45,267	6,74	17,57	1 : 0,384
236,1	15,790	57,110	41,320	6,69	17,50	1 : 0,382
357,7	23,686	87,638	63,952	6,62	17,88	1 : 0,370
323,4	21,318	78,690	57,372	6,59	17,74	1 : 0,371
294,3	19,475	71,585	52,110	6,62	17,71	1 : 0,374

d) Analysenwerte des Kations

Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	K(mg)	K(Gew.%)
103,2	273,8	29,874	28,95
102,0	268,1	29,252	28,68
115,2	298,9	32,613	28,31
95,4	254,5	27,768	29,11
116,6	302,7	33,028	28,33
104,7	272,4	29,722	28,39
109,4	281,0	30,660	28,02
116,4	303,4	33,104	28,44
101,7	260,8	28,456	27,98
107,3	275,7	30,082	28,04
102,5	268,8	29,329	28,61
112,9	292,0	31,860	28,22
108,3	281,9	30,758	28,40
103,1	262,7	28,663	27,80
109,0	280,1	30,562	28,04

Resultierender Analysenwert:

K (Gew.%): 28,35

e) Auswertung

Mittel- ert V(IV)	(Gew.%) :	6,65
Mittelwert V(V)	(Gew.%) :	17,68
Mittelwert K	(Gew.%) :	28,35
V_2O_4	(Gew.%) :	10,83
V_2O_5	(Gew.%) :	31,56
K_2O	(Gew.%) :	34,15
Summe d. Oxide	(Gew.%) :	76,54
H_2O	(Gew.%) :	23,46
V_2O_4	(Mol.%) :	0,0652
V_2O_5	(Mol %) :	0,1735
K_2O	(Mol %) :	0,3625
H_2O	(Mol %) :	1,3021

f) Ergebnis:

$K_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 2,09 : 0,38 : 1 : 7,50

Bezogen auf die Summe
der Vanadinoxide = 1 = 1,51 : 0,28 : 0,72 : 5,43

3. Rubidiumpolyvanadat (Kapitel II/6a : Rb I)

a) Ausbeute : 52 %

b) Löslichkeit in Methanol, Aethanol, Aceton und DMSO: praktisch keine

c) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	V(IV) (mg)	V(ges.) (mg)	V(V) (mg)	V(IV) (Gew.%)	V(V) (Gew.%)	V(V) / V(IV)
276,3	29,476	108,040	78,564	10,67	28,43	1 : 0,375
246,5	26,884	96,587	69,743	10,91	28,29	1 : 0,386
230,7	24,739	90,008	65,269	10,72	28,29	1 : 0,379
257,8	27,634	100,800	73,166	10,72	28,38	1 : 0,378
236,7	25,265	92,112	66,847	10,67	28,24	1 : 0,378

d) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	Rb (mg)	Rb (Gew.%)
107,4	147,7	31,196	29,05
104,4	143,3	30,288	29,01
111,0	152,6	32,231	29,04
112,0	154,4	32,611	29,12
102,3	141,2	29,823	29,15
104,0	142,6	30,118	28,96
105,1	144,6	30,541	29,06
114,1	156,8	33,118	29,02
111,5	152,9	32,294	28,96
117,0	160,8	33,962	29,03

Resultierender Analysenwert:

Rb (Gew.%): 29,04

e) Auswertung :

Mittelwert V(IV)	(Gew.%):	10,74
Mittelwert V(V)	(Gew.%):	28,33
Mittelwert Rb	(Gew.%):	29,04
V_2O_4	(Gew.%):	17,49
V_2O_5	(Gew.%):	50,57
Rb_2O	(Gew.%):	31,76
Summe d.Oxide	(Gew.%):	99,82
H_2O	(Gew.%):	0,18
V_2O_4	(Mol %):	0,1054
V_2O_5	(Mol %):	0,2780
Rb_2O	(Mol %):	0,1698
H_2O	(Mol %):	0,010

f) Ergebnis :

$Rb_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,61 : 0,38 : 1 : 0,036$

Bezogen auf die Summe der

Vanadinoxide = 1 $= 0,44 : 0,28 : 0,72 : 0,027$

4. Rubidiumpolyvanadat (Kapitel II/6b: Rb II)

a) Ausbeute : 61 %

b) Löslichkeit in Methanol, Aethanol, Aceton und DMSO: praktisch keine

c) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	V(IV) (mg)	V(ges.) (mg)	V(V) (mg)	V(IV) (Gew.%)	V(V) (Gew.%)	V(V) / V(IV)
243,4	55,005	91,322	36,320	22,60	14,92	1 : 1,51
(254,7	43,162	95,534	42,372	20,87	16,37	1 : 1,27)
220,4	48,951	82,638	33,687	22,21	15,28	1 : 1,45
252,3	57,110	94,480	37,370	22,64	14,81	1 : 1,53
231,7	52,372	88,322	33,950	22,60	14,65	1 : 1,54

d) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	Rb (mg)	Rb (Gew.%)
111,6	110,6	23,360	20,93
100,1	100,0	21,121	21,10
115,1	114,7	24,226	21,05
110,9	110,8	23,402	21,10
103,8	103,4	21,839	21,04
108,3	108,3	22,874	21,12
107,1	106,8	22,557	21,06
103,8	102,4	21,628	20,84
114,7	113,8	24,036	20,96

Resultierender Analysenwert:

Rb (Gew.%) : 21,02

e) Auswertung

Mittelwert V(IV)	(Gew. %) :	22,51
Mittelwert V(V)	(Gew. %) :	14,92
Mittelwert Rb	(Gew. %) :	21,02
	V_2O_4 (Gew. %) :	36,65
	V_2O_5 (Gew. %) :	26,63
	Rb_2O (Gew. %) :	22,99
Summe d. Oxide	(Gew. %) :	86,27
	H_2O (Gew. %) :	13,37
	V_2O_4 (Mol %) :	0,2209
	V_2O_5 (Mol %) :	0,1463
	Rb_2O (Mol %) :	0,1229
	H_2O (Mol %) :	0,762

f) Ergebnis

$Rb_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,84 : 1,51 : 1 : 5,21

Bezogen auf die Summe der

Vanadinoxide = 1 = 0,33 : 0,60 : 0,40 : 2,08

5. Cäsiumpolyvanadat (Kapitel II/7)

a) Ausbeute : 67 %

b) Löslichkeit in Methanol, Aethanol, Aceton und DMSO: praktisch keine

c) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	V(IV) (mg)	V(ges.) (mg)	V(V) (mg)	V(IV) (Gew.%)	V(V) (Gew.%)	V(V) / V(IV)
300,4	26,845	89,480	62,635	8,94	20,85	1 : 0,429
338,5	30,266	100,78	70,514	8,94	20,83	1 : 0,429
333,4	29,739	99,480	69,741	8,91	20,92	1 : 0,426
314,8	28,160	93,955	65,795	8,95	20,90	1 : 0,428
366,1	32,634	108,69	76,056	8,91	20,78	1 : 0,430

d) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	Auswaage (mg)	Cs (mg)	Cs (Gew.%)
105,8	138,1	40,594	38,37
102,8	133,8	39,331	38,26
104,4	135,0	39,683	38,01
107,5	140,0	41,153	38,28
101,8	132,6	38,978	38,29

Resultierender Analysenwert:

Cs (Gew.%) : 38,24

e) Auswertung

Mittelwert V(IV)	(Gew. %) :	8,93
Mittelwert V(V)	(Gew. %) :	20,86
Mittelwert Cs	(Gew. %) :	38,24
V_2O_4	(Gew. %) :	14,54
V_2O_5	(Gew. %) :	37,24
Cs_2O	(Gew. %) :	40,54
Summe d. Oxide	(Gew. %) :	92,32
H_2O	(Gew. %) :	7,68
V_2O_4	(Mol %) :	0,0876
V_2O_5	(Mol %) :	0,2047
Cs_2O	(Mol %) :	0,1438
H_2O	(Mol %) :	0,4262

f) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,70 : 0,43 : 1 : 2,08

Bezogen auf die Summe der

Vanadinoxide = 1 = 0,49 : 0,30 : 0,70 : 1,45

Ausbeuten und Analysenwerte der in Kapitel III beschriebenen Substanzen

1. Serie V(IV)/V(V) = 9 : 1

9/1 II

a) Ausbeute: 9,6 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	87,6	79,4	84,4
V(IV) (mg)	6,317	5,659	6,053
V (ges.) (mg)	30,530	27,635	29,477
V(V) (mg)	24,213	21,976	23,424
V (IV) (Gew.%)	7,21	7,13	7,17
V(V) (Gew. %)	27,64	27,68	27,75
V (V) / V(IV)	1 : 0,261	1 : 0,257	1 : 0,258

c) Analysenwerte des Kations

Einwaage (mg)	83,2	79,6	80,7
Auswaage (mg)	94,3	89,5	90,0
Cs (mg)	27,719	26,308	26,456
Cs (Gew. %)	33,32	33,05	32,75

d) Auswertung

Mittelwert V(IV) (Gew. %) : 7,17
Mittelwert V(V) (Gew. %) : 27,69
Mittelwert Cs (Gew. %) : 33,05

V_2O_4 (Gew.%):	11,67
V_2O_5 (Gew.%):	49,43
Cs_2O (Gew.%):	35,04
Summe d. Oxide (" .%):	96,14
H_2O (Gew.%):	3,86

V_2O_4 (Mol %):	0,0703
V_2O_5 (Mol %):	0,2717
Cs_2O (Mol %):	0,1243
H_2O (Mol %):	0,2142

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,46 : 0,26 : 1 : 0,79$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 $= 0,37 : 0,21 : 0,79 : 0,63$

9/1 III

a) Ausbeute: 9,4 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	80,2	83,3	82,5
V(IV) (mg)	4,869	5,264	5,001
V(ges.) (mg)	27,635	28,688	28,556
V (V) (mg)	22,766	23,424	23,555
V(IV) (Gew.%)	6,07	6,32	6,06
V(V) (Gew.%)	28,39	28,12	28,55
V(V) / V(IV)	1 : 0,214	1 : 0,225	1 : 0,212

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	80,4	79,6	85,6
Auswaage (mg)	90,8	89,5	96,6
Cs (mg)	26,69	26,31	28,40
Cs (Gew.%)	33,20	33,05	33,17

9/1 IV

a) Ausbeute: 7,1 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	81,4	81,0	83,5
V(IV) (mg)	5,316	5,211	5,422
V(ges.) (mg)	28,161	27,872	28,740
V(V) (mg)	22,845	22,661	23,318
V(IV) (Gew.%)	6,53	6,43	6,49
V(V) (Gew.%)	28,07	27,98	27,93
V(V) / V(IV)	1 : 0,233	1 : 0,230	1 : 0,232

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	80,5	77,8	82,0
Auswaage (mg)	91,2	88,0	92,4
Cs (mg)	26,81	25,87	27,16
Cs (Gew.%)	33,30	33,25	33,12

d) Gemeinsame Auswertung von 9/1 III und IV:

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 6,32
Mittelwert V(V) (Gew.%): 28,17
Mittelwert Cs (Gew.%): 33,18

V_2O_4 (Gew.%): 10,29 (Mol %): 0,0620
V_2O_5 (Gew.%): 50,29 (Mol %): 0,2764
Cs_2O (Gew.%): 35,18 (Mol %): 0,1248
Summe der Oxide (Gew.%): 95,76
H_2O (Gew.%): 4,24 (Mol %): 0,2353

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,45 : 0,22 : 1 : 0,85$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 $= 0,37 : 0,18 : 0,82 : 0,70$

2. Serie V(IV)/V(V) = 8 : 2

8/2 I

a) Ausbeute: 11,8 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	107,4	95,4	104,0
V(IV) (mg)	2,568	2,411	2,411
V (ges.) (mg)	36,536	32,395	35,462
V(V) (mg)	33,968	29,984	33,051
V(IV) (Gew.%)	2,39	2,53	2,32
V(V) (Gew.%)	31,63	31,43	31,78
V(V) / V(IV)	1 : 0,076	1 : 0,080	1 : 0,073

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	104,2	97,8	105,2
Auswaage (mg)	117,2	110,0	117,8
Cs (mg)	34,451	32,334	34,627
Cs (Gew.%)	33,06	33,06	32,92

8/2 II

a) Ausbeute: 11,8 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	102,0	105,4	100,6
V(IV) (mg)	2,359	2,438	2,254
V(ges.) (mg)	34,571	35,645	34,597
V(V) (mg)	32,212	33,207	32,343
V(IV) (Gew.%)	2,31	2,31	2,24
V(V) (Gew.%)	31,58	31,51	32,15
V(V) / V(IV)	1 : 0,073	1 : 0,073	1 : 0,069

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	101,3	99,8	105,4
Auswaage (mg)	110,5	111,5	116,4
Cs(mg)	32,481	32,775	34,216
Cs (Gew.%)	32,064	32,841	32,463

8/2 III

a) Ausbeute : 11,9 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	105,6	100,4	98,1
V(IV) (mg)	2,149	2,097	2,018
V(ges.) (mg)	35,514	33,679	32,893
V(V) (mg)	33,365	31,582	30,875
V(IV) (Gew.%)	2,04	2,09	2,06
V(V) (Gew.%)	31,60	31,46	31,47
V(V) / V(IV)	1 : 0,064	1 : 0,067	1 : 0,065

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	104,4	99,8	106,6
Auswaage (mg)	119,6	114,0	121,2
Cs (mg)	35,156	33,510	35,627
Cs (Gew.%)	33,67	33,58	33,42

d) Gemeinsame Auswertung von 8/2 I,II und III :

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 2,25
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 31,62
Mittelwert Cs (Gew.%) : 33,01

V_2O_4	(Gew.%) :	3,66
V_2O_5	(Gew.%) :	56,44
Cs_2O	(Gew.%) :	35,00
Summe d. Oxide	(Gew.%) :	99,10
H_2O	(Gew.%) :	0,90

V_2O_4	(Mol %) :	0,0220
V_2O_5	(Mol %) :	0,3102
Cs_2O	(Mol %) :	0,1241
H_2O	(Mol %) :	0,0499

e) Ergebnis :

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,40 : 0,071 : 1 : 0,16

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 = 0,37 : 0,066 : 0,934 : 0,15

3. Serie V(IV)/V(V) = 7 : 3

7/3 I

a) Ausbeute: 17,2 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	102,0	103,8	105,0
V(IV) (mg)	3,828	3,960	3,960
V(ges.) (mg)	34,846	35,109	35,637
V(V) (mg)	30,886	31,149	31,667
V(IV) (Gew.%)	3,75	3,82	3,77
V(V) (Gew.%)	30,28	30,00	30,17
V(V) / V(IV)	1 : 0,124	1 : 0,127	1 : 0,125

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	103,5	101,0	107,6
Auswaage (mg)	114,0	110,4	116,5
Cs (mg)	33,657	32,452	34,245
Cs (Gew.%)	32,52	32,13	31,83

7/3 II

a) Ausbeute: 10,4 %

b) Analysenwerte des Anions

Einwaage (mg)	84,1	80,0	81,9
V(IV) (mg)	2,640	2,640	2,640
V(ges.) (mg)	28,378	26,926	27,982
V(V) (mg)	25,738	24,286	25,342
V(IV) (Gew.%)	3,14	3,30	3,22
V(V) (Gew.%)	30,60	30,36	30,94
V(V) / V(IV)	1 : 0,102	1 : 0,109	1 : 0,104

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	100,6	106,0	104,2
Auswaage (mg)	110,1	119,0	115,8
Cs (mg)	32,364	34,980	34,039
Cs (Gew.%)	32,17	33,00	32,67

d) Gemeinsame Auswertung von 7 /3 I und II :

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 3,50
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 30,39
Mittelwert Cs (Gew.%) : 32,39

V_2O_4 (Gew.%) : 5,70
V_2O_5 (Gew.%) : 54,25
Cs_2O (Gew.%) : 34,34
Summe d. Oxide (Gew.%) : 94,29
H_2O (Gew.%) : 5,71

V_2O_4 (Mol %) : 0,0343
V_2O_5 (Mol %) : 0,2982
Cs_2O (Mol %) : 0,1218
H_2O (Mol %) : 0,3169

e) Ergebnis

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,41 : 0,115 : 1 : 1,06$

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 = 0,37 : 0,103 : 0,897 : 0,95

7 /3 III

a) Ausbeute: 16,7 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	102,1	104,1	103,2
V(IV) (mg)	5,280	5,280	5,280
V(ges.) (mg)	35,637	35,901	35,901
V(V) (mg)	30,357	30,621	30,621
V(IV) (Gew.%)	5,17	5,07	5,12
V(V) (Gew.%)	29,73	29,42	29,67
V(V) / V(IV)	1 : 0,174	1 : 0,172	1 : 0,172

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	106,8	104,2	108,0
Auswaage (mg)	117,5	113,0	117,6
Cs (mg)	34,539	33,216	34,568
Cs (Gew.%)	32,34	31,88	33,01

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 5,12
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 29,61
Mittelwert Cs (Gew.%) : 32,08

V_2O_4 (Gew.%) : 8,34
V_2O_5 (Gew.%) : 52,86
Cs_2O (Gew.%) : 34,01
Summe d. Oxide (Gew.%) : 95,21
H_2O (Gew.%) : 4,79

V_2O_4 (Mol %) : 0,0502
V_2O_5 (Mol %) : 0,2905
Cs_2O (Mol %) : 0,1206
H_2O (Mol %) : 0,2658

e) Ergebnis :

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,42 : 0,173 : 1 : 0,92$

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 = 0,36 : 0,147 : 0,853 : 0,78

7 /3 IV

a) Ausbeute : 16,4 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	100,0	103,4	106,8
V(IV) (mg)	6,072	6,072	6,336
V(ges.) (mg)	36,957	38,013	39,333
V(V) (mg)	30,885	31,941	32,997
V(IV) (Gew.%)	6,07	5,87	5,93
V(V) (Gew.%)	30,89	30,89	30,90
V(V) / V(IV)	1 : 0,197	1 : 0,190	1 : 0,191

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	103,0	106,6	108,4
Auswaage (mg)	105,0	107,5	109,6
Cs (mg)	30,865	31,600	32,217
Cs (Gew.%)	29,97	29,64	29,72

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 5,96
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 30,89
Mittelwert Cs (Gew.%) : 29,78

V_2O_4	(Gew.%):	9,70
V_2O_5	(Gew.%):	55,14
Cs_2O	(Gew.%):	31,57
Summe d. Oxide	(Gew.%):	96,41
H_2O	(Gew.%):	3,59

V_2O_4	(Mol %):	0,0584
V_2O_5	(Mol %):	0,3031
Cs_2O	(Mol %):	0,1120
H_2O	(Mol %):	0,1992

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,37 : 0,193 : 1 : 0,66$

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 $= 0,31 : 0,162 : 0,838 : 0,55$

4. Serie V(IV)/V(V) = 6 : 4

6/41

a) Ausbeute: 22,7 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	106,4	103,0	104,7
V(IV) (mg)	6,316	6,053	6,053
V(ges.) (mg)	39,474	38,158	39,211
V(V) (mg)	33,158	32,105	33,158
V(IV) (Gew.%)	5,94	5,88	5,78
V(V) (Gew.%)	31,16	31,17	31,67
V(V) / V(IV)	1 : 0,190	1 : 0,188	1 : 0,182

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	100,4	103,8	105,9
Auswaage (mg)	98,0	98,9	99,0
Cs (mg)	28,807	29,072	29,101
Cs (Gew.%)	28,69	28,01	27,48

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 5,87
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 31,34
Mittelwert Cs (Gew.%) : 28,06

V_2O_4	(Gew.%) : 9,54	(Mol %) :	0,0575
V_2O_5	(Gew.%) : 55,93	(Mol %) :	0,3074
Cs_2O	(Gew.%) : 29,75	(Mol %) :	0,1055
Summe d. Oxide	(" %) : 95,22		
H_2O	(Gew.%) : 4,78	(Mol %) :	0,274

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,34 : 0,187 : 1 : 0,86$
Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 $= 0,29 : 0,16 : 0,84 : 0,72$

6/4 II

a) Ausbeute : 25,04 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	107,8	103,9	101,8
V(IV) (mg)	7,105	6,842	6,579
V(ges.) (mg)	37,632	36,579	35,527
V(V) (mg)	30,527	29,737	28,948
V(IV) (Gew.%)	6,59	6,59	6,46
V(V) (Gew.%)	28,32	28,62	28,44
V(V) / V(IV)	1 : 0,233	1 : 0,230	1 : 0,227

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	107,6	101,2	105,7
Auswaage (mg)	112,8	106,2	109,8
Cs (mg)	33,158	31,217	32,276
Cs (Gew.%)	30,82	30,85	30,54

6/4 III

a) Ausbeute : 25,3 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	105,4	103,6	106,4
V(IV) (mg)	6,579	6,316	6,316
V(ges.) (mg)	37,632	37,106	37,895
V(V) (mg)	31,053	30,790	31,579
V(IV) (Gew.%)	6,24	6,10	5,94
V(V) (Gew.%)	29,46	29,72	29,68
V(V) / V(IV)	1 : 0,212	1 : 0,205	1 : 0,200

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	104,4	105,6	107,3
Auswaage (mg)	105,2	106,8	108,1
Cs (mg)	30,924	31,394	31,776
Cs (Gew.%)	29,62	29,73	29,61

d) Gemeinsame Auswertung von 6/4 II und III:

Mittelwert V(IV)	(Gew.%) :	6,32
Mittelwert V(V)	(Gew.%) :	29,04
Mittelwert Cs	(Gew.%) :	30,19
V_2O_4	(Gew.%) :	10,29
V_2O_5	(Gew.%) :	51,84
Cs_2O	(Gew.%) :	32,01
Summe d. Oxide	(Gew.%) :	94,14
H_2O	(Gew.%) :	5,86
V_2O_4	(Mol %) :	0,0620
V_2O_5	(Mol %) :	0,2849
Cs_2O	(Mol %) :	0,1135
H_2O	(Mol %) :	0,3252

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,40 : 0,218 : 1 : 1,14$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 = 0,33 : 0,18 : 0,82 : 0,94

5. Serie V(IV)/V(V) = 5 : 5

5/51

a) Ausbeute: 32,8 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	104,6	108,3	101,4
V(IV) (mg)	7,091	7,354	6,828
V(ges.) (mg)	35,980	37,293	34,930
V(V) (mg)	28,889	29,939	28,102
V(IV) (Gew.%)	6,78	6,79	6,73
V(V) (Gew.%)	27,62	27,64	27,71
V(V) / V(IV)	1 : 0,245	1 : 0,246	1 : 0,243

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	104,2	111,2	107,9
Auswaage (mg)	123,2	132,4	128,0
Cs (mg)	36,215	38,920	37,626
Cs (Gew.%)	34,76	35,00	34,87

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew.%) : 6,77
Mittelwert V(V) (Gew.%) : 27,66
Mittelwert Cs (Gew.%) : 34,84

V_2O_4 (Gew.%) :	11,02	(Mol %):	0,0664
V_2O_5 (Gew.%) :	49,38	(Mol %):	0,2714
Cs_2O (Gew.%) :	36,94	(Mol %):	0,1310
Summe d. Oxide (" %) :	97,34		
H_2O (Gew.%) :	2,66	(Mol %):	0,1476

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,48 : 0,245 : 1 : 0,54

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 = 0,39 : 0,20 : 0,80 : 0,43

5/5 II

a) Ausbeute : 32,8 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	101,7	106,7	114,4
V(IV) (mg)	5,515	5,799	6,303
V(ges.) (mg)	35,718	37,293	39,920
V(V) (mg)	30,203	31,514	33,617
V(IV) (Gew.%)	5,42	5,44	5,51
V(V) (Gew.%)	29,70	29,54	29,39
V(V) / V(IV)	1 : 0,183	1 : 0,184	1 : 0,188

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	103,8	107,6	116,0
Auswaage (mg)	119,7	123,6	133,6
Cs (mg)	35,186	36,332	39,272
Cs (Gew.%)	33,90	33,77	33,86

5/5 III

a) Ausbeute: 32,6 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	101,6	107,5	110,8
V(IV) (mg)	6,040	6,303	6,566
V(ges.) (mg)	35,718	37,556	38,869
V(V) (mg)	29,678	31,253	32,303
V(IV) (Gew.%)	5,95	5,86	5,93
V(V) (Gew.%)	29,21	29,07	29,15
V(V) / V(IV)	1 : 0,204	1 : 0,202	1 : 0,203

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	107,0	108,0	101,2
Auswaage (mg)	125,0	126,2	117,9
Cs (mg)	36,743	37,096	34,657
Cs (Gew.%)	34,34	34,35	34,25

d) Gemeinsame Auswertung von 5/5 II und III

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 5,68
Mittelwert V(V) (Gew.%): 29,34
Mittelwert Cs (Gew.%): 34,08

V_2O_4 (Gew.%): 9,25
V_2O_5 (Gew.%): 52,37
Cs_2O (Gew.%): 36,13
Summe d. Oxide (Gew.%): 97,75
H_2O (Gew.%): 2,25

V_2O_4 (Mol %): 0,0557
V_2O_5 (Mol %): 0,2879
Cs_2O (Mol %): 0,1282
H_2O (Mol %): 0,1248

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,45 : 0,19 : 1 : 0,43$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 $= 0,38 : 0,16 : 0,84 : 0,36$

6. Serie V(IV)/V(V) = 4 : 6

4/6 I

a) Ausbeute: 38,5 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	103,0	104,1	106,8
V(IV) (mg)	8,684	8,421	8,947
V(ges.) (mg)	35,790	36,053	36,842
V(V) (mg)	27,106	27,632	27,895
V(IV) (Gew. %)	8,43	8,09	8,38
V(V) (Gew. %)	26,32	26,54	26,12
V(V) / V(IV)	1 : 0,320	1 : 0,305	1 : 0,321

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	104,5	106,9	112,0
Auswaage (mg)	127,4	130,6	137,9
Cs (mg)	37,449	38,390	40,536
Cs (Gew. %)	35,84	35,91	36,19

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew. %): 8,30
Mittelwert V(V) (Gew. %): 26,33
Mittelwert Cs (Gew. %): 35,98

V_2O_4 (Gew. %): 13,51	(Mol %):	0,0814
V_2O_5 (Gew. %): 47,00	(Mol %):	0,2583
Cs_2O (Gew. %): 38,15	(Mol %):	0,1353
Summe d. Oxide (Gew. %): 98,66		
H_2O (Gew.%): 1,34	(Mol %):	0,0743

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,52 : 0,315 : 1 : 0,29$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 = 0,40 : 0,24 : 0,76 : 0,22

4/6 II

a) Ausbeute: 40,1 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	102,6	106,4	107,8
V(IV) (mg)	8,158	8,421	8,421
V(ges.) (mg)	35,527	37,106	37,369
V(V) (mg)	27,639	28,685	28,948
V(IV) (Gew.%)	7,95	7,91	7,81
V(V) (Gew.%)	26,94	26,96	26,85
V(V) / V(IV)	1 : 0,295	1 : 0,294	1 : 0,291

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	100,0	102,4	107,4
Auswaage (mg)	122,0	124,4	131,0
Cs (mg)	35,862	36,567	38,507
Cs (Gew.%)	35,86	35,71	35,85

4/6 III

a) Ausbeute: 39,5 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	107,6	106,2	103,2
V(IV) (mg)	8,421	8,158	7,895
V(ges.) (mg)	37,106	36,579	35,790
V(V) (mg)	28,685	28,421	27,895
V(IV) (Gew.%)	7,83	7,68	7,65
V(V) (Gew.%)	26,63	26,76	27,03
V(V) / V(IV)	1 : 0,294	1 : 0,287	1 : 0,283

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	102,0	107,6	105,8
Auswaage (mg)	124,4	131,1	129,0
Cs (mg)	36,567	38,537	37,920
Cs (Gew.%)	35,85	35,82	35,84

d) Gemeinsame Auswertung von 4/6 II und III

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 7,81
Mittelwert V(V) (Gew.%): 28,86
Mittelwert Cs (Gew.%): 35,82

V_2O_4 (Gew.%): 12,70
V_2O_5 (Gew.%): 47,95
Cs_2O (Gew.%): 37,98
Summe der Oxide (Gew.%): 98,63
H_2O (Gew.%): 1,37

V_2O_4 (Mol %): 0,0765
V_2O_5 (Mol %): 0,2636
Cs_2O (Mol %): 0,1347
H_2O (Mol %): 0,0760

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,51 : 0,29 : 1 : 0,29$

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 $= 0,40 : 0,22 : 0,78 : 0,22$

7. Serie V(IV)/V(V) = 3 : 7

3/7 I

a) Ausbeute : 47,04 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	103,3	104,5	102,5
V(IV) (mg)	8,975	8,975	8,711
V(ges.) (mg)	35,901	36,165	35,373
V(V) (mg)	26,926	27,190	26,662
V(IV) (Gew. %)	8,69	8,59	8,50
V(V) (Gew.%)	26,07	26,02	26,01
V(V) / V(IV)	1 : 0,333	1 : 0,330	1 : 0,327

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	103,8	109,2	106,4
Auswaage (mg)	127,0	133,2	129,5
Cs (mg)	37,332	39,154	38,066
Cs (Gew.%)	35,97	35,86	35,78

3/7 II

a) Ausbeute: 47,2 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	106,6	107,0	103,0
V(IV) (mg)	9,239	9,239	8,975
V(ges.) (mg)	36,693	36,957	35,373
V(V) (mg)	27,454	27,718	26,398
V(IV) (Gew. %)	8,67	8,63	8,71
V(V) (Gew.%)	25,75	25,91	25,63
V(V) / V(IV)	1 : 0,336	1 : 0,333	1 : 0,340

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	105,8	102,6	108,0
Auswaage (mg)	129,1	124,8	131,8
Cs (mg)	37,949	36,685	38,743
Cs (Gew.%)	35,87	35,76	35,87

3/7 III

a) Ausbeute: 47,6 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	102,8	105,0	106,6
V(IV) (mg)	8,711	8,975	9,239
V(ges.) (mg)	35,373	36,165	36,693
V(V) (mg)	26,662	27,190	27,454
V(IV) (Gew.%)	8,47	8,55	8,67
V(V) (Gew.%)	25,94	25,90	25,75
V(V) / V(IV)	1 : 0,327	1 : 0,330	1 : 0,336

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	106,4	108,9	111,0
Auswaage (mg)	130,4	133,2	135,2
Cs (mg)	38,331	39,154	39,742
Cs (Gew.%)	36,03	35,95	35,80

d) Gemeinsame Auswertung von 3/7 I, II und III:

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 8,61
Mittelwert V(V) (Gew.%): 25,89
Mittelwert Cs (Gew.%): 35,88

V_2O_4	(Gew.%): 14,02	(Mol %):	0,0845
V_2O_5	(Gew.%): 46,22	(Mol %):	0,2540
Cs_2O	(Gew.%): 38,04	(Mol %):	0,1349
Summe der Oxide	(Gew.%): 98,28		
H_2O	(Gew.%): 1,72	(Mol %):	0,0950

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,53 : 0,333 : 1 : 0,37

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 = 0,40 : 0,25 : 0,75 : 0,28

8. Serie V(IV)/V(V) = 2 : 8

2/8 I

a) Ausbeute: 51,3 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	153,0	149,6	154,6
V(IV) (mg)	7,461	7,195	7,461
V(ges.) (mg)	50,897	50,098	51,430
V(V) (mg)	43,436	42,903	43,969
V(IV) (Gew. %)	4,88	4,81	4,83
V(V) (Gew.%)	28,39	28,68	28,44
V(V) / V(IV)	1 : 0,172	1 : 0,168	1 : 0,170

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	107,3	103,6	105,4
Auswaage (mg)	124,9	121,6	122,7
Cs (mg)	36,714	35,744	36,068
Cs (Gew.%)	34,22	34,50	34,22

d) Auswertung:

Mittelwert V(IV) (Gew. %) : 4,84
Mittelwert V(V) (Gew. %) : 28,50
Mittelwert Cs (Gew. %) : 34,31

V_2O_4	(Gew. %): 7,88	(Mol %):	0,0474
V_2O_5	(Gew. %): 50,87	(Mol %):	0,2796
Cs_2O	(Gew. %): 36,38	(Mol %):	0,1290
Summe der Oxide (" %):	95,13		
H_2O	(Gew. %): 4,87	(Mol %):	0,2703

e) Ergebnis :

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O$ = 0,46 : 0,170 : 1 : 0,97

Bezogen auf die Summe der Vanadinoxide = 1 = 0,39 : 0,145 : 0,855 : 0,83

2/8 II

a) Ausbeute: 46,0 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	155,5	146,6	151,5
V(IV) (mg)	7,994	7,461	7,728
V(ges.) (mg)	51,430	48,233	50,098
V(V) (mg)	43,436	40,772	42,370
V(IV) (Gew. %)	5,14	5,09	5,10
V(V) (Gew.%)	27,93	27,81	27,97
V(V) / V(IV)	1 : 0,184	1 : 0,183	1 : 0,182

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	106,0	100,8	104,0
Auswaage (mg)	130,8	125,5	129,0
Cs (mg)	38,449	36,891	37,920
Cs (Gew.%)	36,27	36,60	36,46

2/8 III

a) Ausbeute: 47,0 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	151,2	157,2	154,8
V(IV) (mg)	7,461	7,728	7,728
V(ges.) (mg)	49,832	51,963	51,164
V(V) (mg)	42,371	44,235	43,436
V(IV) (Gew. %)	4,93	4,92	4,99
V(V) (Gew.%)	28,02	28,14	28,06
V(V) / V(IV)	1 : 0,176	1 : 0,175	1 : 0,178

c) Analysenwerte des Kation:

Einwaage (mg)	101,4	104,7	107,7
Auswaage (mg)	124,2	131,2	131,3
Cs (mg)	36,508	38,566	38,596
Cs (Gew.%)	36,00	36,84	35,84

2/8 IV

a) Ausbeute : 48,1 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	151,0	147,8	150,7
V(IV) (mg)	7,062	6,662	6,928
V(ges.) (mg)	49,299	48,499	49,565
V(V) (mg)	42,237	41,837	42,637
V(IV) (Gew. %)	4,68	4,51	4,60
V(V) (Gew.%)	27,97	28,31	28,29
V(V) / V(IV)	1 : 0,167	1 : 0,159	1 : 0,162

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	103,8	105,1	105,7
Auswaage (mg)	131,0	131,8	131,5
Cs (mg)	38,507	38,743	38,654
Cs (Gew.%)	37,10	36,86	36,57

d) Gemeinsame Auswertung von 2 /8 II, III und IV

Mittelwert V (IV) (Gew.%) : 4,87

Mittelwert V(V) (Gew.%) : 28,17

Mittelwert Cs (Gew.%) : 36,42

V_2O_4 (Gew. %): 7,93 (Mol %): 0,0477

V_2O_5 (Gew. %): 50,29 (Mol %): 0,2764

Cs_2O (Gew. %): 38,61 (Mol %): 0,1370

Summe der Oxide (Gew.%): 96,83

H_2O (Gew. %): 3,17 (Mol %): 0,1759

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,50 : 0,173 : 1 : 0,64$

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 $= 0,43 : 0,147 : 0,853 : 0,55$

9. Serie V(IV)/V(V) = 1 : 9

1/9 I

a) Ausbeute: 54,1 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	201,7	196,7	199,0
V(IV) (mg)	4,718	4,718	4,718
V(ges.) (mg)	62,641	62,903	63,690
V(V) (mg)	57,923	58,158	58,972
V(IV) (Gew.%)	2,34	2,40	2,37
V(V) (mg)	28,72	29,58	29,63
V(V) / V(IV)	1 : 0,0815	1 : 0,0811	1 : 0,0800

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	107,1	100,8	103,4
Auswaage (mg)	125,4	119,0	121,9
Cs(mg)	36,861	34,980	35,832
Cs (Gew.%)	34,42	34,70	34,65

1/9 II

a) Ausbeute: 54,0 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	206,5	194,7	212,1
V(IV) (mg)	5,242	4,980	5,373
V(ges.) (mg)	66,048	62,379	67,621
V(V) (mg)	60,806	57,399	62,248
V(IV) (Gew.%)	2,54	2,56	2,53
V(V) (Gew.%)	29,45	29,48	29,35
V(V) / V(IV)	1 : 0,0862	1 : 0,0868	1 : 0,0863

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	102,4	98,5	104,6
Auswaage (mg)	122,6	118,0	125,2
Cs (mg)	36,038	34,686	36,802
Cs (Gew.%)	35,19	35,21	35,18

1/9 III

a) Ausbeute: 54,8 %

b) Analysenwerte des Anions:

Einwaage (mg)	203,5	212,5	217,1
V(IV) (mg)	4,980	5,373	5,504
V(ges.) (mg)	65,000	67,883	69,194
V(V) (mg)	60,020	62,510	63,690
V(IV) (Gew.%)	2,45	2,53	2,54
V(V) (Gew.%)	29,49	29,42	29,34
V(V) / V(IV)	1 : 0,0830	1 : 0,0859	1 : 0,0864

c) Analysenwerte des Kations:

Einwaage (mg)	101,4	98,5	102,8
Auswaage (mg)	121,1	117,2	123,2
Cs (mg)	35,597	34,451	36,215
Cs (Gew.%)	35,11	34,98	35,23

d) Gemeinsame Auswertung von 1 /9 I, II und III:

Mittelwert V(IV) (Gew.%): 2,47
Mittelwert V(V) (Gew.%): 29,38
Mittelwert Cs (Gew.%): 34,96

V_2O_4 (Gew.%): 4,02 (Mol %): 0,0242
V_2O_5 (Gew.%): 52,42 (Mol %): 0,2883
Cs_2O (Gew.%): 37,07 (Mol %): 0,1315
Summe der Oxide (Gew.%): 93,54
H_2O (Gew.%): 6,46 (Mol %): 0,3585

e) Ergebnis:

$Cs_2O : V_2O_4 : V_2O_5 : H_2O = 0,46 : 0,084 : 1 : 1,24$

Bezogen auf die Summe der
Vanadinoxide = 1 $= 0,42 : 0,077 : 0,92 : 1,14$

XI. Literaturverzeichnis

(1) K. F. Jahr, J.Fuchs, F.Preuss:
Chem.Ber. 96 (1963), 556

(2) K. F. Jahr, J.Fuchs:
Angew. Chem. 78 (1966), 726

(3) N. Ingri, F.Brito:
Acta Chem. Scand. 13 (1959), 1971

(4) F.Brito, N.Ingri, L. G. Sillén:
Acta Chem. Scand. 18 (1964), 1558

(5) S.Ostrowetsky:
Bull. Soc. Chim. France 1964, 1012

(6) S. Ostrowetsky:
Bull. Soc. Chim. France 1964, 1018

(7) J.Fuchs, R.Palm:
Hausmitteilung

(8) J.Stahnke:
Diplomarbeit,FU Berlin, 1971

(9) H.T. Evans jr., A. G. Swallow, W. H. Barnes:
J. Am. Chem. Soc. 86 (1964), 4209

J.Fuchs:
Z. Naturf. 28b (1973), 392

(10) W. Hartmann:
Z. anal. Chem. 66 (1925), 16

(11) W. F. Hillebrand, E.F. Lundell:
Applied Inorganic Chemistry,
2nd ed., New York 1953, 458

(12) G.Jander, K. F. Jahr, H.Knoll:
Maßanalyse, 10.Aufl. Berlin 1963, 52

(13) L. Meites, Th.Meites:
Anal. Chem. 20 (1948), 984

(14) L.Erdey:
Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse,
Bd.II, Budapest 1964, 738

(15) K. Sporek, A.F.Williams:
Analyst 80 (1955), 347

(16) H. J. Cluley:
Analyst 80 (1955), 354

(17) M.Kohler:
Z.anal. Chem. 138 (1953), 9

(18) W.Geilmann, W.Gebauhr:
Z. anal. Chem. 139 (1953), 161

(19) F.Preuß:
Chem. Ber. 102 (1969), 3064

(20) R.Mattes:
Habilitationsschrift, Münster, 1970

(21) H. Bierbüße:
Dissertation, FU Berlin, 1972

(22) E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross:
Molecular Vibrations. The Theorie of Infrared and Raman
Vibrational Spectra,
New York, Toronto, London 1955

(23) R.Mattes:
Z. anorg. allg. Chem. 364 (1969), 279

(24) J. R. Rea, E. Kostiner:
J.Solid State Chem. 7 (1973), 17

(25) W.N.Lipscomb:
Inorg. Chem. 4 (1965), 132

(26) D. L. Kepert:
Inorg. Chem. 8 (1969), 1556

(27) A. G. Swallow, F .R .Ahmed, W.H.Barnes:
Acta Cryst. 21 (1966), 397

(28) D. L. Kepert:
The Early Transition Metals,
London, New York 1972

(29) C. M. Flynn, M. T. Pope:
Inorg. Chem. 10 (1971), 2745-2750

(30) R. Mattes, H.Bierbüße, J.Fuchs :
Z. anorg. allg. Chem. 385 (1971), 230

(31) C. M. Flynn, M. T..Pope:
Inorg. Chem. 10 (1971), 2524

XII. Verzeichnis der Abbildungen

Abb.1	Dekavanadation $V_{10}O_{28}^{6-}$	12
Abb.2	IR-Spektrum $Cs_4H_2V_{10}O_{28}.5\,H_2O$	31
Abb.3	IR-Spektrum Probe 8/2 III	-
Abb.4	IR-Spektrum $[N(n\text{-}C_4H_9)_4]_2W_6O_{19}$	34
Abb.5	IR-Spektrum $V^{IV}V^{V}_5O_{19}^{9-}$ (Probe 6/4 I)	-
Abb.6	Darstellung der Bindungen im $M_6O_{19}^{z-}$ - Anion	37
Abb.7	Raman-Spektrum $V^{IV}V^{V}_5O_{19}^{9-}$ (Probe 4/6 II)	39
Abb.8	IR-Spektrum $Cs_4H_4V^{IV}_2V^{V}_8O_{28}$ (Probe 2/8 II)	41
Abb.9	IR-Spektrum $[N(n\text{-}C_4H_9)_4]_4V^{IV}_2V^{V}_8O_{26}$	-
Abb.10	Raman-Spektrum $[N(n\text{-}C_4H_9)_4]_4V^{IV}_2V^{V}_8O_{26}$	43
Abb.11	Perspektivische Darstellung der Dekavanadatgruppe mit Bindungslängen (Å)	45
Abb.12	Aufbau von Polyanionen aus MO_6-Oktaedern	47
Abb.13	IR-Spektrum Probe Rubidium I	50
Abb.14	IR-Spektrum Probe Rubidium II	-

Diese Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der F. U. Berlin unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs angefertigt.

Herrn Professor Dr. J. Fuchs möchte der Verfasser für die freundliche Überlassung des Themas, für die verständnisvolle Förderung und die sehr nützlichen Diskussionen seinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Lebenslauf

Am 31. Mai 1934 wurde ich in Berlin-Wilmersdorf als Sohn des Dr. iur. Benno Stahnke und seiner Ehefrau Lydia Stahnke, geb. Mrosek, geboren.

Ostern 1940 wurde ich in die 27. Volksschule zu Berlin-Charlottenburg eingeschult. Der Grundschulunterricht wurde wenig später in Preßburg-Neustift (Bratislava, Slowakische Republik) fortgesetzt, wo ich im Sommer 1944 die Aufnahmeprüfung in das Lenard-Gymnasium bestand. Durch zeitbedingte Umstände trat bald eine Unterbrechung der höheren Schulbildung ein. In den Monaten Oktober bis November 1945 besuchte ich die Oberschule für Jungen in Putbus auf Rügen, seit Januar 1946 schließlich die 6. Oberschule Wissenschaftlichen Zweiges in Berlin-Wannsee, wo ich am 5. März 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Als Angehöriger der Rechts- und Staatswissenschaftlichen Fakultät, dann der Philosophischen Fakultät, besuchte ich vom SS 1953 bis zum WS 1954/55 die Rhein. Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, im SS 1955 die Universität Hamburg.

Das Studium der Humanmedizin nahm ich im WS 1955/56 an der Freien Universität Berlin auf und gehörte der Medizinischen Fakultät hier bis zum WS 1963/64 an, ausgenommen das SS 1957, das ich in diesem Fach an der Leopold-Franzens-Universität Innsbruck verbrachte. Die Ärztliche Vorprüfung (Gesamtphysikum) legte ich im WS 1958/59 an der FU ab. Darauf inskribierte ich das Fach Chemie parallel zum Medizinstudium an der FU. Seit dem SS 1964 war ich ordentlicher Hörer an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der FU, nachdem ich nach Erfüllung des vorgeschriebenen Studienganges in Medizin die dortige Immatrikulation hatte löschen lassen. Die Diplomvorprüfung in Chemie legte ich im WS 1964/65 ab, bald darauf schloß sich die Ärztliche Prüfung an, die im SS 1966 beendet war.

Das Chemiestudium setzte ich anschließend zwei Semester an der Georg-August- Universität in Göttingen fort, kehrte zum WS 1967/68 an die FU Berlin zurück und bestand die mündliche Diplomhauptprüfung in Chemie im SS 1970. Die Diplomarbeit "Über Tetrabutylammonium- und Alkalipolyvanadate mit gemischter Wertigkeit des Vanadiums" fertigte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Fuchs im Institut für Anorganische Chemie der FU Berlin an und beendete sie am 13. Juli 1971. Anschließend begannen die Arbeiten zur vorliegenden Dissertation. Die Exmatrikulation wurde zum Ende des Sommersemesters 1971 vollzogen.

Mit dem 15. Juli 1970 wurde ich an dem Institut als studentische Hilfskraft eingestellt, seit dem 1. September 1971 hatte ich die Stelle eines wissenschaftlichen Assistenten mit Teilzeitvertrag inne. Mit Wirkung vom 1. Januar 1973 wurde ich zum planmäßigen wissenschaftlichen Assistenten ernannt.